Nº D'ORDRE : 6
Nº D'ENREGISTREMENT AU CNRS
A. O. 3562

ACADÉMIE DE BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PAU

Institut Universitaire de Recherche Scientifique
(U. E. R. Physique, Chimie, Etudes Régionales)

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Albert LICHANOT

MAITRE ASSISTANT A LA FACULTÉ

ÉTUDE DES SULFURES DE PLOMB ET D'ÉTAIN NON STOECHIOMÉTRIQUES EN RELATION AVEC LEURS PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

Soutenue le 6 Décembre 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. J. DESCHAMPS,	Professeur à l'Université de Pau Directeur de l'Institut de Recherche	*Président*
A. ROUSSET,	Professeur à l'Université de Pau Membre correspondant de l'Institut.....	*Examinateurs*
A. PACAULT,	Professeur à l'Université de Bordeaux III Membre correspondant de l'Institut.....	
M. RODOT,	Directeur de Recherches au C.N.R.S.....	
S. GROMB,	Professeur à l'Université de Montpellier	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543528_0013

Nº D'ORDRE : 6
Nº D'ENREGISTREMENT AU CNRS
A. O. 3562

ACADÉMIE DE BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PAU

Institut Universitaire de Recherche Scientifique
(U. E. R. Physique, Chimie, Etudes Régionales)

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Albert LICHANOT

MAITRE ASSISTANT A LA FACULTÉ

ÉTUDE DES SULFURES DE PLOMB ET D'ÉTAIN NON STOECHIOMÉTRIQUES EN RELATION AVEC LEURS PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

Soutenue le 6 Décembre 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. J. DESCHAMPS,	Professeur à l'Université de Pau Directeur de l'Institut de Recherche	*Président*
A. ROUSSET,	Professeur à l'Université de Pau Membre correspondant de l'Institut.....	*Examinateurs*
A. PACAULT,	Professeur à l'Université de Bordeaux III Membre correspondant de l'Institut.....	
M. RODOT,	Directeur de Recherches au C.N.R.S.....	
S. GROMB,	Professeur à l'Université de Montpellier	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur S. GROMB

A ma Femme

A mes Parents

A tous les miens

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Pau sous la direction de Monsieur le Professeur GROMB. Qu'il me soit permis de lui exprimer mon attachement et ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée, pour l'aide et les conseils précieux qu'il m'a prodigués et pour tout le soin qu'il a apporté à ma formation de chercheur et d'enseignant.

Monsieur le Doyen DESCHAMPS, Directeur de l'Institut Universitaire de Recherche de Pau a toujours veillé personnellement, au sein du Département de Chimie, au bon développement de la Physique du solide grâce auquel ce travail a pu être mené à bien. C'est un agréable devoir de lui témoigner mon profond respect et de le remercier très vivement pour avoir accepté de présider ce jury.

Que Monsieur le Professeur PACAULT, membre correspondant de l'Institut, veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté envers ce travail et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de le juger.

Monsieur le Professeur ROUSSET, membre correspondant de l'Institut, et Monsieur RODOT, Directeur de recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, ont accepté de participer au jury. Je tiens à les remercier très sincèrement et à leur exprimer toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur J. BARRIOL a accueilli avec beaucoup de cordialité les discussions sur la partie théorique de ce mémoire. Je voudrais lui exprimer mon profond respect et le remercier chaleureusement.

La partie expérimentale n'aurait certainement pas vu le jour sans le dévouement et la compétence de Messieurs FAUROUX et LAURENT qui ont permis en particulier la réalisation du porte-échantillon en quartz utilisé aux hautes températures : je leur adresse mes vifs remerciements.

Je suis reconnaissant envers tous ceux qui ont collaboré à mes travaux, notamment Monsieur DUMON et Mademoiselle BARTHOLO, et ne saurais non plus oublier dans mes remerciements tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire, Messieurs BELLEGARDE, DARGELOS, GELIZE et Mesdames NAVARRO, RAYMOND et TOULET.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

PREMIERE PARTIE - ETUDE THEORIQUE DES EQUILIBRES ENTRE IMPERFECTIONS DANS LES CRISTAUX SEMICONDUCTEURS

INTRODUCTION..... I - 1

I - IMPERFECTIONS DANS LES SOLIDES CRISTALLINS..... I - 1

a) Généralités..... I - 1

b) Propriétés électroniques des lacunes V_M et V_S dans les sulfures métalliques..... I - 3

II - RAPPELS CONCERNANT LA FONCTION DE GRANDE PARTITION. I - 5

CHAPITRE I - ETUDE DU DESORDRE ATOMIQUE

I - CRISTAUX DONT LA DEVIATION DE STOECHIOMETRIE EST FAIBLE..... I - 7

a) Fonction de grande partition - Grandeurs d'équilibres..... I - 7

b) Equilibre du cristal avec une phase gazeuse comportant des atomes M ou des molécules S_2.. I - 9

c) Formalisme quasi chimique - Constante de SCHOTTKY..... I - 10

d) Phénomène d'associations - Approximation quasi chimique..... I - 13

II - CRISTAUX DONT LA DEVIATION DE STOECHIOMETRIE EST IMPORTANTE..... I - 17

a) Détermination de la nature des imperfections.. I - 17

b) Variation de la pression partielle en soufre en fonction de la composition - Domaine biphasé..... I - 19

CHAPITRE II - ETUDE DU DESORDRE ELECTRONIQUE : CONDUCTIBILITE INTRINSEQUE

I - RELATIONS GENERALES..... I - 23

II - CONDUCTIBILITE INTRINSEQUE D'UN SEMICONDUCTEUR NON DEGENERE..... I - 26

CHAPITRE III - ETUDE DE L'INTERACTION ENTRE DESORDRE ATOMIQUE ET DESORDRE ELECTRONIQUE : CONDUCTIBILITE EXTRINSEQUE

I - CONCENTRATIONS EN LACUNES IONISEES A L'EQUILIBRE... I - 29

II - FORMALISME QUASI-CHIMIQUE..... I - 32

III - DETERMINATION DES ENERGIES D'IONISATION - NIVEAU DE FERMI DANS LE CAS D'UN SEMICONDUCTEUR NON DEGENERE. I - 33

a) Le cristal ne comporte que des lacunes de soufre simplement ionisées $V_S^{\cdot}$..... I - 34

b) Le cristal ne comporte que des lacunes de soufre doublement ionisées $V_S^{\cdot\cdot}$..... I - 35

c) Le cristal comporte à la fois des lacunes de soufre $V_S^{\cdot}$ et des lacunes de métal $V_M^{'}$ simplement ionisées..... I - 36

BIBLIOGRAPHIE..... I - 38

DEUXIEME PARTIE - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I - APPAREILLAGE

I - L'ELECTRO-AIMANT : MESURE DE L'INDUCTION B..... II - 1

II - LES CIRCUITS DE MESURE : MESURE DE L'INTENSITE DU COURANT PRIMAIRE I ET DES TENSIONS V_H ET V_r..... II - 2

a) Montage potentiométrique à courant primaire continu..... II - 2

b) Montage à courant primaire alternatif sinusoïdal..... II - 3

III - LE PORTE ECHANTILLON..... II - 4

IV - TECHNIQUE DE MESURE - REPRODUCTIBILITE ET PRECISION II - 7

CHAPITRE II - PREPARATION DES ECHANTILLONS

I - PREPARATION DES SULFURES DE PLOMB ET D'ETAIN PURS ET DOPES..... II - 9

II - OBTENTION DES ECHANTILLONS..... II - 10

III - CONTROLE DE LA NON STOECHIOMETRIE : RETRAITEMENTS SOUS PRESSION DE SOUFRE CONTROLEE..... II - 10

a) Technique de BREBRICK et SCANLON..... II - 10

b) Technique d'ALBERS ou de BREBRICK et ALLGAIER. II - 12

IV - TECHNIQUE DE LA TREMPE..... II - 13

CHAPITRE III - PROPRIETES ELECTRONIQUES DES ECHANTILLONS DE SULFURE DE PLOMB ET D'ETAIN EN FONCTION DE LEUR DENSITE

I - ETUDE DU SULFURE DE PLOMB..... II - 15

a) Sulfure de plomb de type n..... II - 15

b) Sulfure de plomb de type p..... II - 16

c) Discussion..... II - 17

II - ETUDE DU SULFURE D'ETAIN..... II - 19

CONCLUSIONS..... II - 21

BIBLIOGRAPHIE..... II - 22

TROISIEME PARTIE - ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DU SULFURE DE PLOMB FRITTE

CHAPITRE I - RESUME DES PRINCIPAUX TRAVAUX ANTERIEURS

I - NON STOECHIOMETRIE - DIAGRAMME DES PHASES..... III - 1

II - COEFFICIENT DE HALL..... III - 3

a) Généralités..... III - 3
b) Résultats..... III - 4

III - RESISTIVITE ET MOBILITE..... III - 6

a) Généralités..... III - 6
b) Résultats..... III - 8

BIBLIOGRAPHIE..... III - 10

CHAPITRE II - PROPRIETES ELECTRONIQUES DU SULFURE DE PLOMB FRITTE : DOMAINE D'EXISTENCE

A - COEFFICIENT DE HALL DU SULFURE DE PLOMB PUR ET DOPE

Introduction..... III - 13

A. Partie Théorique..... III - 13

I - Etude des équilibres du sulfure de plomb pur à hautes températures en fonction de la pression de soufre..... III - 13

II - Variations thermiques : détermination des énergies d'ionisation..... III - 14

III - Etude du sulfure de plomb dopé..... III - 15

B. Données expérimentales..... III - 16

C. Analyse des résultats expérimentaux..... III - 17

I - Equilibres isothermes du sulfure de plomb pur en fonction de la pression partielle en soufre III - 17

II - Variations thermiques des propriétés électroniques du sulfure de plomb pur et dopé..... III - 19

III - Résumé..... III - 21

IV - Etude du sulfure de plomb dopé.....

D. Domaine d'existence du sulfure de plomb..... III - 22

E. Résumé des résultats..... III - 23

Conclusions..... III - 24

Bibliographie..... III - 24

B - RESISTIVITE DU SULFURE DE PLOMB PUR ET DOPE

Introduction..... III - 25

Résultats expérimentaux et discussion..... III - 25

I - Equilibres isothermes du sulfure de plomb pur et dopé en fonction de la pression partielle en soufre..... III - 25

a) Etude de la résistivité..... III - 25
b) Etude de la mobilité de Hall à température ambiante..... III - 27

II - Variations thermiques de la résistivité et de la mobilité de Hall..... III - 29

a) Etude de la résistivité..... III - 29
b) Etude de la mobilité de Hall..... III - 30

Conclusions..... III - 32

Bibliographie..... III - 33

CONCLUSIONS DE LA TROISIEME PARTIE..... III - 34

QUATRIEME PARTIE - ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES SULFURES D'ETAIN FRITTES SnS et Sn_3S_4

CHAPITRE I - RESUME DES PRINCIPAUX TRAVAUX ANTERIEURS

I - STRUCTURE CRISTALLINE DU SULFURE D'ETAIN SnS..... IV - 1

II - DIAGRAMME DES PHASES - NON STOECHIOMETRIE..... IV - 2

III - PROPRIETES ELECTRONIQUES..... IV - 4

BIBLIOGRAPHIE..... IV - 6

CHAPITRE II - PROPRIETES ELECTRONIQUES DU SULFURE D'ETAIN SnS PUR ET DOPE

A - PROPRIETES ELECTRONIQUES DU SULFURE D'ETAIN FRITTE PUR.. IV - 7

Introduction..... IV - 7

A. Partie Théorique..... IV - 7

I - Etude des équilibres à hautes températures en fonction de la pression de soufre..... IV - 8

II - Variations thermiques : détermination des énergies d'ionisation..... IV - 9

B. Partie Expérimentale..... IV - 9

I - Equilibres isothermes en fonction de la pression partielle en soufre..... IV - 9

II - Coefficient de Hall aux bordures du domaine d'existence en fonction de la température.... IV - 10

III - Variations thermiques..... IV - 11

C. Interprétation des résultats expérimentaux..... IV - 12

I - Equilibres isothermes en fonction de la pression partielle en soufre..... IV - 12

II - Variations thermiques - Phénomène d'associations..... IV - 13

D. Domaine d'existence du sulfure d'étain..... IV - 17

E. Résumé des résultats..... IV - 18

Conclusions..... IV - 18

Bibliographie..... IV - 19

B - DOMAINE D'EXISTENCE DU SULFURE D'ETAIN ET PHENOMENE D'ASSOCIATIONS DES LACUNES D'ETAIN

1. Introduction..... IV - 20

2. Partie Théorique..... IV - 20

a) Etude des associations à la température même de l'équilibre..... IV - 21

b) Etude des associations à température ambiante après recuit et trempe des échantillons..... IV - 22

3. Données expérimentales..... IV - 22

4. Analyse des résultats expérimentaux..... IV - 23

a) Variation du coefficient de Hall avec la température..... IV - 23

b) Etude des recuits..... IV - 23

5. Construction du domaine d'existence du sulfure d'étain IV - 25

a) Détermination des grandeurs d'associations..... IV - 26

b) Construction du domaine d'existence..... IV - 27

6. Constantes physiques intrinsèques du sulfure d'étain. IV - 28

a) Détermination du rapport des mobilités b..... IV - 29

b) Détermination de l'énergie E_i et de la constante K_i^c..... IV - 29

7. Conclusions..... IV - 30

Bibliographie..... IV - 30

REMARQUE CONCERNANT LA CINETIQUE DE FORMATION ET DE DESTRUCTION DES ASSOCIATIONS..... IV - 31

C - PROPRIETES ELECTRONIQUES DU SULFURE D'ETAIN DOPE AVEC DE L'ANTIMOINE

Introduction..... IV - 33

A. Partie Théorique..... IV - 33

Etude des équilibres à hautes températures du SnS dopé avec de l'antimoine en fonction de la pression de soufre..... IV - 34

B. Partie Expérimentale..... IV - 39

I - Equilibres isothermes en fonction de la pression partielle en soufre..... IV - 39

II - Variations thermiques du coefficient de Hall... IV - 39

III - Variations du coefficient de Hall à 25°C en fonction de la température de recuit..... IV - 40

C. Interprétation des résultats expérimentaux..... IV - 41

I - Première analyse des résultats expérimentaux. IV - 41

II - Equilibres isothermes en fonction de la pression partielle en soufre..... IV - 42

III - Etude des variations thermiques et des recuits IV - 43

a) Etude du chauffage de 0 à 450°C..... IV - 44
b) Etude du refroidissement de 450 à 0°C : détermination du rapport des mobilités. IV - 47

Conclusions..... IV - 55

Bibliographie..... IV - 52

CHAPITRE III - PROPRIETES ELECTRONIQUES ET THERMODYNAMIQUES DU SULFURE Sn_3S_4 PUR

Introduction..... IV - 53

Résultats expérimentaux - Interprétation..... IV - 54

I - Préparation et propriétés physiques du sulfure d'étain Sn_3S_4..... IV - 54

II - Equilibres isothermes en fonction de la pression partielle en soufre..... IV - 56

a) Région des fortes pressions de soufre... IV - 58
b) Région des faibles pressions de soufre.. IV - 59

III - Etude des variations thermiques du coefficient de Hall..... IV - 60

IV - Propriétés thermodynamiques du sulfure d'étain Sn_3S_4..... IV - 63

Conclusions..... IV - 65

Bibliographie..... IV - 67

CONCLUSIONS DE LA QUATRIEME PARTIE..... IV - 68

CONCLUSION GENERALE.....

INTRODUCTION GENERALE

Pendant les années 1950 à 1965, l'étude des propriétés optiques et électroniques de composés semiconducteurs tels que les halogénures alcalins, les oxydes, sulfures, séléniures et tellurures de certains métaux comme le plomb, le cuivre, l'argent, le zinc et le cadmium a connu un développement rapide et intéressant tant au point de vue expérimental que théorique grâce notamment à KRÖGER et ses collaborateurs qui ont relié ces propriétés aux défauts ponctuels du réseau cristallin et à la non stoechiométrie des composés. Toutefois, de telles études ne pouvaient être interprétées qu'à la condition d'être exécutées sur les monocristaux, bien que quelques résultats obtenus sur certains composés comme le sulfure de plomb aient mis en évidence l'analogie de comportement entre échantillons frittés et monocristaux.

Le présent travail qui porte sur l'étude des propriétés électroniques de semiconducteurs frittés, le sulfure de plomb et les sulfures d'étain comprend quatre parties. Après nous être assurés de l'identité des propriétés des échantillons frittés et des monocristaux (étude du sulfure de plomb, troisième partie, chapitre II), nous avons étudié les propriétés des échantillons frittés dont on a pu rendre compte à partir des modèles électroniques développés dans la première partie.

Dans cette partie, les équations fondamentales des semiconducteurs habituellement données dans une présentation quasi chimique , ont été établies à partir de la thermodynamique statistique en décrivant les états d'équilibre du cristal au moyen de la fonction de grande partition. Cette méthode nous a permis d'étudier théoriquement les cristaux dont les écarts à la stoechiométrie sont faibles ou importants et d'interpréter les divers phénomènes observés expérimentalement.

La deuxième partie décrit la technique expérimentale de préparation des échantillons frittés et l'appareillage ayant servi à la détermination du

coefficient de Hall et de la résistivité, en particulier la cellule de mesure en quartz utilisée aux températures élevées. Dans cette même partie, une étude succincte des propriétés électroniques en fonction de la densité des échantillons a été faite avec le sulfure de plomb et le sulfure d'étain SnS.

Dans la troisième partie, les propriétés électroniques du sulfure de plomb, composé qui a fait jusqu'ici l'objet de nombreux travaux dont les plus remarquables sont ceux de BLOEM, ont été rapportées. L'étude du sulfure de plomb a aussi été faite dans le but de comparer les propriétés des frittés et des monocristaux, de préciser certains résultats concernant le sulfure pur et d'étudier de manière approfondie l'influence d'agents dopants.

Enfin, la quatrième partie relative aux sulfures d'étain SnS et Sn_3S_4 purs et au sulfure SnS dopé à l'antimoine est plus particulièrement consacrée à l'étude des phénomènes d'associations des défauts ponctuels tels que $(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}$, $(V_{Sn}2Sb)^{\times}$ et $(SbSb)^{\times}$.

PREMIERE PARTIE

ETUDE THEORIQUE DES EQUILIBRES ENTRE IMPERFECTIONS DANS LES CRISTAUX SEMICONDUCTEURS

INTRODUCTION

I - IMPERFECTIONS DANS LES SOLIDES CRISTALLINS

a) Généralités

Dans les solides cristallins, des forces importantes s'exercent entre les atomes du réseau et donnent lieu à un arrangement ordonné des atomes sur des sites bien définis caractéristiques de l'état cristallin. Cet état complètement ordonné n'existe vraiment qu'à 0°K. Dès que la température devient supérieure à 0°K, on doit s'attendre à un certain degré de désordre provoqué par l'apparition d'imperfections. Parmi celles-ci, les plus importantes sont les imperfections de réseau et les imperfections électroniques. En ce qui concerne les premières, on a coutume de distinguer les imperfections qui modifient l'ordre à grande distance (dislocations) de celles qui intéressent seulement l'ordre à courte distance (défauts ponctuels). Ce sont ces dernières appelées imperfections atomiques qui, avec les imperfections électroniques, retiendront notre attention car elles sont responsables du caractère semiconducteur du cristal et sont étroitement liées à la notion de non stoechiométrie des composés du type MX auxquels nous nous sommes intéressés.

Il existe trois sortes d'imperfections atomiques :

les lacunes sont des sites vides qui devraient être occupés dans le cristal complètement ordonné. Une lacune en un des sites du sous réseau du cristal

constitué par les atomes M sera notée* V_M ; parallèlement le symbole V_X correspond à une lacune en un des sites du sous réseau des atomes X.

les atomes interstitiels sont des atomes placés sur des sites qui ne sont pas occupés dans le cristal complètement ordonné : les symboles M_i et X_i indiquent respectivement un atome M et un atome X en position interstitielle.

les atomes déplacés sont des atomes d'un sous réseau qui occupent des sites correspondant aux atomes de l'autre sous réseau : ainsi les symboles M_X et X_M indiquent respectivement qu'un atome M et un atome X occupent dans le cristal un site qui devrait être occupé par un atome X et par un atome M.

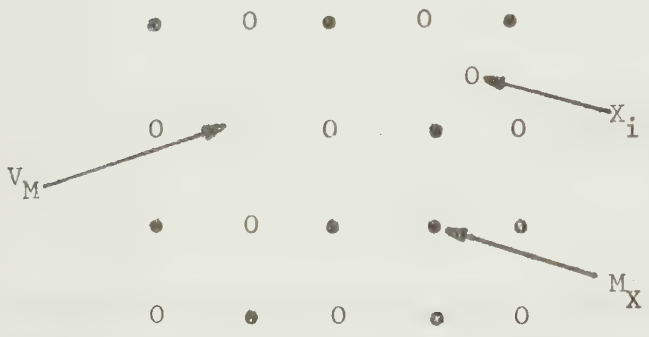


Figure 1

Le schéma de la figure 1 illustre les trois sortes d'imperfections dans le cristal MX (● : M, O : X).

Vu la nécessité de maintenir une proportion des différents sites caractéristique de la structure du cristal ainsi que le rapport des quantités M et X il ne peut apparaître une seule catégorie d'imperfections mais des ensembles d'imperfections ou types d'imperfections comprenant au moins deux sortes d'imperfections différentes.

Six types de base sont possibles, trois comportent des imperfections de même nature (types symétriques), les trois autres comportent des imperfections de nature différente (types asymétriques).

Parmi les types symétriques on distingue :

Le désordre de Schottky (S) est caractérisé par la présence simultanée dans le cristal de lacunes V_M et V_X

Le désordre interstitiel (I) est caractérisé par la présence simultanée d'atomes interstitiels M_i et X_i

---

* Conformément aux notations de KRÖGER et VINK (12).

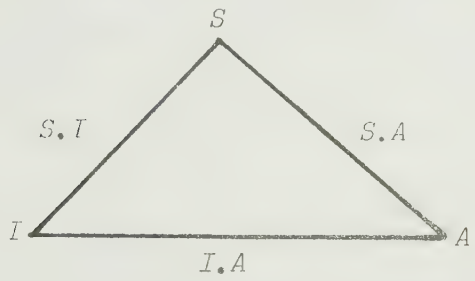
Le désordre d'antistructure (A) est caractérisé par la présence simultanée d'atomes déplacés M_X et X_M.

Les types asymétriques peuvent être considérés comme des hybrides des types symétriques :

Le désordre S.I ou désordre de Frenkel : le cristal comporte des lacunes et des atomes interstitiels pour le même type d'atomes $V_M + M_i$

Le désordre S.A : le cristal comporte des lacunes et des atomes déplacés pour le même type d'atomes $V_M + M_X$

Le désordre I.A : le cristal comporte des atomes interstitiels d'un sous réseau et des atomes déplacés de l'autre sous réseau $M_i + X_M$



Le schéma de la figure 2 permet d'illustrer les relations entre ces différents types de désordre.

Figure 2

Il se peut que le cristal contienne , outre les imperfections de réseau relatives au cristal pur, d'autres imperfections consécutives à la présence d'atomes étrangers. Les sites occupés par ces atomes étrangers sont des sites interstitiels ou des sites normalement occupés par les atomes M ou X : l'occupation de l'une de ces deux catégories de sites dépend essentiellement de la taille et de la valence de l'atome étranger. Il convient enfin de remarquer que lorsque les imperfections ponctuelles sont très nombreuses ou en interaction, elles peuvent donner naissance à une autre catégorie d'imperfections atomiques, les associations, groupant deux, trois ou même plusieurs imperfections ponctuelles.

b) *Propriétés électroniques des lacunes V_M et V_S dans les sulfures métalliques*

La plupart des sulfures métalliques MS sont caractérisés par le

désordre de SCHOTTKY ; les cristaux de sulfure comportent donc à la fois des lacunes de métal V_M et des lacunes de soufre V_S responsables des propriétés électroniques. Considérons par exemple le réseau du sulfure de plomb constitué par les deux sous réseaux des atomes Pb et S et dans lequel une lacune V_S (figure 3a) et une lacune V_{Pb} (figure 3b) sont présentes.

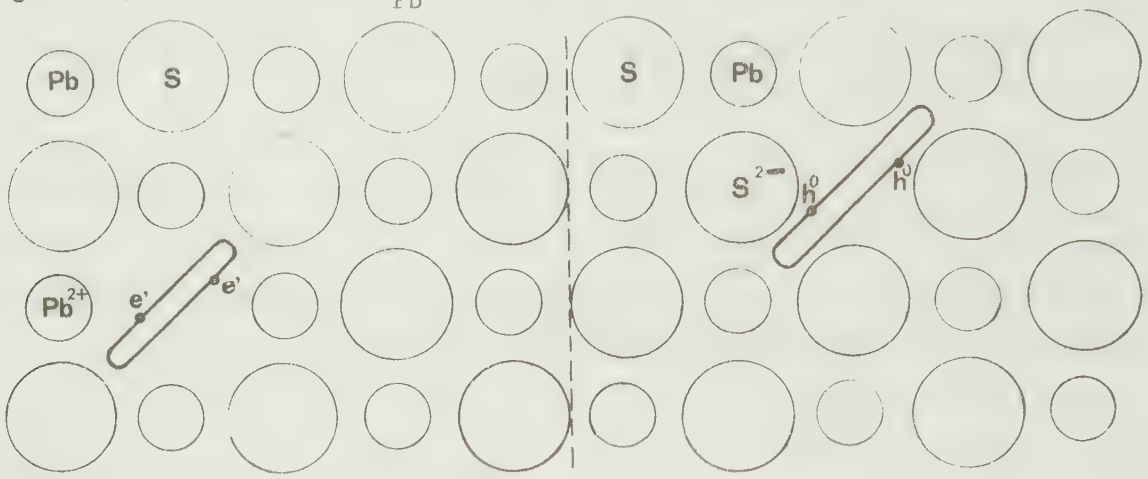


Figure 3a

Figure 3b

La figure 3a représente le réseau du sulfure de plomb électriquement neutre dans lequel manque un atome de soufre : les deux électrons de valence de l'atome de plomb voisin qui seraient normalement captés par l'atome de soufre pour compléter son octet se trouvent ainsi partiellement libérés. Sous l'effet d'un apport énergétique, accroissement de température par exemple, et sous l'application d'un champ électrique, les électrons peuvent être excités et sauter d'atome en atome. Cette excitation correspond à l'ionisation de la lacune de soufre initialement neutre $V_S^{\times}$ en une lacune ionisée positivement une fois V_S° (départ d'un seul électron) ou deux fois $V_S^{\circ\circ}$ (départ du deuxième électron). Par conséquent dans le cas d'un sulfure comprenant des lacunes de soufre, les électrons sont responsables de la conductibilité électrique, le semiconducteur est de type n.

Parallèlement, la figure 3b représente le réseau du sulfure de plomb où manque un atome de plomb. L'octet de l'atome de soufre voisin devrait donc être incomplet : en fait la stabilité de l'octet est telle que l'atome de soufre forme un ion S^{2-} en extrayant deux électrons de la répartition électronique normale du cristal, électrons qui laissent derrière eux deux trous positifs partiellement libérés et susceptibles de sauter d'atome en atome au voisinage de l'imperfection. Par un mécanisme analogue à celui décrit

précédemment, la lacune de plomb peut donc s'ioniser négativement une fois V'_M ou deux fois V''_M ; le semiconducteur est de type p.

II - RAPPELS CONCERNANT LA FONCTION DE GRANDE PARTITION

Les propriétés électroniques d'un cristal réel, non stoechiométrique $M_{1+\varepsilon}S$ seront étudiées en assimilant celui-ci à un système ouvert pouvant échanger avec les phases environnantes (le plus souvent phase gazeuse) des atomes M ou S. Les différents états d'équilibre thermodynamique du système maintenu à température et volume constants peuvent être représentés au moyen de l'ensemble grand canonique qui permet de définir une fonction de grande partition Ξ. On peut montrer que cette fonction peut être décomposée en un produit

$$\Xi = \Xi_a \cdot \Xi_e \cdot \Xi_{ae}$$

où Ξ_a représente la fonction de grande partition relative au désordre atomique exprimée en fonction du nombre d'atomes M et S, Ξ_e la fonction de grande partition relative au désordre électronique exprimée en fonction du nombre d'électrons liés aux atomes du réseau et Ξ_{ae}, la fonction de grande partition décrivant l'interaction entre les désordres atomique et électronique, qui s'exprime donc en fonction du nombre d'électrons liés aux imperfections atomiques.

D'une façon générale, la fonction de grande partition Ξ relative à un système comportant N_a particules a et N_b particules b dont les activités absolues sont λ_a et λ_b peut être exprimée en fonction de la fonction de partition canonique $Q(N_a,N_b)$ par :

$$\Xi\ (T,V,\lambda_a,\lambda_b) = \sum_{N_a,\ N_b} Q(N_a,N_b)\ \lambda_a^{N_a}\ \lambda_b^{N_b} \qquad \text{I}$$

$$\text{avec} \quad \lambda_i = \exp \mu_i/kT \qquad \text{II}$$

où μ_i représente le potentiel chimique d'une particule i.

Dans la mesure où le nombre de particules est très grand, on peut montrer que la somme peut être limitée à son terme le plus grand correspondant à une distribution (N_a^*, N_b^*) donnée qui est pratiquement la seule à apporter une contribution effective à la fonction Ξ.

$$\Xi\ (T,V,\lambda_a,\lambda_b) \;=\; Q(N_a^*,N_b^*)\ \lambda_a^{N_a^*}\ \lambda_b^{N_b^*} \qquad \text{III}$$

où les valeurs de N_a^* et de N_b^* satisfont aux relations :

$$\frac{\partial\ \ln\left[Q(N_a,N_b)\ \lambda_a^{N_a}.\lambda_b^{N_b}\right]}{\partial\ N_a} \;=\; \frac{\partial\ \ln\ Q(N_a,N_b)}{\partial\ N_a} + \ln\ \lambda_a \;=\; 0$$

$$\frac{\partial\ \ln\ Q(N_a,N_b)}{\partial\ N_b} + \ln\ \lambda_b \;=\; 0$$

Relations entre les grandeurs thermodynamiques et la fonction de grande partition

Pour simplifier l'écriture, on notera la distribution (N_a^*,N_b^*) par N^*, de même $N_a^*\mu_a + N_b^*\mu_b$ par $N^*\mu$ et $N_a^*d\mu_a + N_b^*d\mu_b$ par $N^*d\mu$. Les équations II et III conduisent à

$$kT\ \ln\ \Xi \;=\; kT\ \ln\ Q(N^*) + N^*\mu \;=\; kT\ \ln\ Q(N^*) + G$$

Cette équation peut s'écrire, compte tenu de l'expression de l'énergie libre du système $A = -kT\ \ln\ Q(N^*)$

$$PV \;=\; k\ T\ \ln\ \Xi \qquad \text{(IV)}$$

D'autre part, on démontre en thermodynamique classique

$$d(PV) \;=\; SdT + PdV + N^*d\mu \qquad \text{(V)}$$

et par conséquent, à l'aide de la relation IV on obtient :

$$P \;=\; kT\ \left(\frac{\partial}{\partial V}\ \ln\ \Xi\right)_{T,\mu_a,\mu_b}$$

$$N_a^* \;=\; kT\ \left(\frac{\partial}{\partial \mu_a}\ \ln\ \Xi\right)_{T,V,\mu_b} \;=\; \lambda_a\ \left(\frac{\partial}{\partial \lambda_a}\ \ln\ \Xi\right)_{T,V,\lambda_b}$$

$$N_b^* \;=\; kT\ \left(\frac{\partial}{\partial \mu_b}\ \ln\ \Xi\right)_{T,V,\mu_a} \;=\; \lambda_b\ \left(\frac{\partial}{\partial \lambda_b}\ \ln\ \Xi\right)_{T,V,\lambda_a}$$

CHAPITRE I

ETUDE DU DESORDRE ATOMIQUE

Les sous réseaux constitués par les atomes M et par les atomes S du cristal MS possèdent chacun N sites. Les propriétés d'un tel cristal en équilibre avec une phase gazeuse comportant des atomes M et des molécules S_2 peuvent être étudiées au moyen de la fonction de grande partition. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons successivement aux propriétés des cristaux dont la déviation de stoechiométrie est faible, c'est-à-dire aux cristaux qui comportent à la fois des lacunes V_M et V_S en faible quantité , puis aux propriétés des cristaux dont la déviation de stoechiométrie est importante, ceux-ci ne comportent pratiquement qu'une seule catégorie de lacunes présentes en grande quantité.

I - CRISTAUX DONT LA DEVIATION DE STOECHIOMETRIE EST FAIBLE (5),(6)

a) Fonction de grande partition - Grandeurs d'équilibres

Dans un cristal dont la déviation de stoechiométrie est faible, le nombre de sites effectivement occupés N_M par les atomes M et N_S par les atomes S est très peu différent de N ; de plus, la probabilité de trouver deux lacunes sur deux sites adjacents est très faible et ainsi l'énergie d'interaction entre deux lacunes de même nature (V_MV_M ou V_SV_S) ou de nature différente (V_MV_S) peut être considérée comme négligeable. Compte tenu de ces hypothèses, la fonction de grande partition Ξ_a s'écrit :

$$\Xi_a = \sum_{\substack{N_M \\ 0<N_M<N}} \sum_{\substack{N_S \\ 0<N_S<N}} \frac{N!}{N_M!(N-N_M)!} \cdot \frac{N!}{N_S!(N-N_S)!} \cdot \left[\lambda_M K_M(T)\right]^{N_M} \cdot \left[\lambda_S K_S(T)\right]^{N_S} \times \exp - \left[(N-N_M)H_{VM} + (N-N_S)H_{VS}\right] \Big/ kT \qquad (1)$$

Dans cette relation le facteur $\frac{N!}{N_M!(N-N_M)!} \cdot \frac{N!}{N_S!(N-N_S)!}$ représente le nombre de configurations pour un N_M et un N_S donné : $\lambda_M = \exp \mu_M/kT$ et $\lambda_S = \exp \mu_S/kT$ représentent les activités absolues des atomes M et S dans le cristal ; $\kappa_M(T)$ et $\kappa_S(T)$ sont tels que $\kappa(T) = \alpha(T).j(T) \exp - (-\chi/kT)$ où $\alpha(T)$ représente la contribution de l'atome à la fonction de grande partition relativement aux modes acoustiques, $j(T)$ la contribution relativement aux degrés de liberté interne et χ l'énergie de vaporisation de l'atome à 0°K ($-\chi$ représente l'énergie de formation de l'atome dans le cristal à partir de l'atome isolé*) ; H_{VM} et H_{VS} sont les énergies de formation des $(N-N_M)$ et des $(N-N_S)$ lacunes neutres à 0°K à partir du cristal parfait, ces énergies correspondent à la migration d'atome M ou S d'un site du réseau jusqu'à un nouveau site situé à la surface du cristal.

En tenant compte des relations

$$\begin{aligned} N &= N_M + V_M^{\times} \\ N &= N_S + V_S^{\times} \end{aligned} \qquad (2)$$

où $V_M^{\times}$ et $V_S^{\times}$ représente le nombre de lacunes neutres, la fonction Ξ_a peut s'exprimer alors en fonction des variables $V_M^{\times}$ et $V_S^{\times}$:

$$\Xi_a = \sum_{V_M^{\times}, V_S^{\times}} \frac{N!}{V_M^{\times}!(N-V_M^{\times})!} \cdot \frac{N!}{V_S^{\times}!(N-V_S^{\times})!} \left[\lambda_M \kappa_M(T)\right]^{(N-V_M^{\times})} \left[\lambda_S \kappa_S(T)\right]^{(N-V_S^{\times})}$$

$$\times \exp - \left(V_M^{\times} H_{VM} + V_S^{\times} H_{VS}\right) / kT \qquad (3)$$

Le nombre de lacunes $V_M^{\times}$ et $V_S^{\times}$ à l'équilibre est obtenu à partir des relations

$\frac{\partial \ln \Xi_a}{\partial V_M^{\times}} = 0$ et $\frac{\partial \ln \Xi_a}{\partial V_S^{\times}} = 0$ on a ainsi :

$$V_M^{\times} / (N-V_M^{\times}) = \left|1/\lambda_M \kappa_M(T)\right| \cdot \exp - H_{VM}/kT \qquad (4)$$

$$V_S^{\times} / (N-V_S^{\times}) = \left|1/\lambda_S \kappa_S(T)\right| \cdot \exp - H_{VS}/kT \qquad (5)$$

---

* La quantité $N\chi_M + N\chi_S$ représente donc l'énergie de vaporisation du cristal en N atomes M et N atomes S isolés à l'infini.

b) Equilibre du cristal avec une phase gazeuse comportant des atomes M ou des molécules S_2

La formation des lacunes $V_M^\times$ ou $V_S^\times$ est obtenue en portant le cristal à l'équilibre en présence d'une phase gazeuse comportant en majorité des atomes M ou des molécules S_2. La condition d'équilibre se traduit par l'égalité

$$\lambda_{MS(c)} = \lambda_{M(g)} \cdot \lambda_{S_2(g)}^{1/2} \qquad (6)$$

avec $\lambda_{MS(c)} = \exp \mu_{MS(c)}/kT \approx \exp g^\circ_{MS(c)}(T)/kT$ où $g^\circ_{MS(c)}(T)$ est l'enthalpie libre standard de formation du cristal MS à partir des atomes M et S à l'état gazeux. Or $\lambda_i = N_i/Z_i$ ou N_i représente le nombre de particules et Z_i la fonction de partition moléculaire. Comme

$$Z_i = Z_{i,trans} \cdot Z_{i,vib} \cdot Z_{i,rot} \cdot Z_{i,el}$$ on obtient :

$$\lambda_{M(c)} = \lambda_{M(g)} = j_M \cdot p_M \cdot T^{-5/2} \qquad (7)$$

$$\lambda^2_{S(c)} = \lambda_{S_2(g)} = j_{S_2} p_{S_2} \cdot T^{-7/2} \qquad (8)$$

avec $j_M = \left[h^3/(2\pi m_M)^{3/2} k^{5/2}\right] (1/g_e)$

$$j_{S_2} = \left[h^3/(2\pi m_S)^{3/2} k^{5/2}\right] (1/Z_{i,vib})(\sigma h^2/8\pi^2 Ik)(1/g_e)\exp - \chi_d/kT$$

où p_M et p_{S_2} représentent les pressions partielles des atomes M ou des molécules S_2 dans la phase gazeuse ; m_M et m_S la masse des atomes M et S, σ le nombre de symétrie de la molécule S_2, I son moment d'inertie, χ_d son énergie de dissociation à 0°K. Compte tenu des expressions (7) et (8), les relations (4) et (5) deviennent :

$$V_M^\times/(N-V_M^\times) = \left[1/\kappa_M(T)\right] \cdot \left[1/j_M p_M\right] \cdot T^{5/2} \cdot \exp - H_{VM}/kT \qquad (9)$$

$$V_S^\times/(N-V_S^\times) = \left[1/\kappa_S(T)\right] \cdot \left[1/j_{S_2}^{1/2} p_{S_2}^{1/2}\right] \cdot T^{7/4} \cdot \exp - H_{VS}/kT \qquad (10)$$

Il est préférable d'exprimer (9) et (10) en fonction d'une seule variable, p_{S_2} par exemple qui est la plus facilement utilisable d'un point de vue expérimental ; l'expression (9) s'écrit alors en tenant compte de (6) :

$$V'_M/(N-V^\times_M) = \left[1/\kappa_M(T)\right] \cdot j_{S_2}^{1/2} \cdot p_{S_2}^{1/2} \cdot T^{-7/4} \cdot \exp - \left[g^\circ_{MS(c)}(T) + H_{VM}\right]/kT \qquad (11)$$

D'après les expressions (10) et (11) on peut remarquer que les termes

$$\left[V^\times_S/(N-V^\times_S)\right] \cdot p_{S_2}^{1/2} \quad , \quad \left[V^\times_M/(N-V^\times_M)\right]\Big/p_{S_2}^{1/2} \quad \text{et} \quad \left[V^\times_S/(N-V^\times_S)\right] \cdot \left[V^\times_M/(N-V^\times_M)\right]$$

ne dépendent que de la température, on a en effet :

$$K_{VS} = \left[V^\times_S/(N-V^\times_S)\right] \cdot p_{S_2}^{1/2} = \left[1/\left(\kappa_S(T) \cdot j_{S_2}^{1/2}\right)\right] \cdot T^{7/4} \cdot \exp - H_{VS}/kT \qquad (12)$$

$$K_{VM} = \left[V^\times_M/(N-V^\times_M)\right]\Big/p_{S_2}^{1/2} = \left[j_{S_2}^{1/2} / \kappa_M(T)\right] \cdot T^{-7/4} \cdot \exp - \left(H_{VM} + g^\circ_{MS(c)}(T)\right)/kT \qquad (13)$$

$$K_S = \left[V^\times_S/(N-V^\times_S)\right] \cdot \left[V^\times_M/(N-V^\times_M)\right] = \left[1/\kappa_M(T) \cdot \kappa_S(T)\right] \cdot \exp - \left(H_{VS}+H_{VM}+g^\circ_{MS(c)}(T)\right)/kT \qquad (14)$$

c) *Formalisme quasi chimique - Constante de SCHOTTKY*

Les constantes qui viennent d'être définies par les équations (12), (13) et (14) peuvent être associées à des équilibres quasi chimiques correspondant respectivement à la formation de lacunes $V^\times_S$, à la formation de lacunes $V^\times_M$ et enfin à la formation simultanée de lacunes $V^\times_M$ et $V^\times_S$.

La formation d'une lacune $V^\times_S$ dans un cristal en équilibre avec une phase gazeuse comportant essentiellement des molécules S_2 peut être décrite par la migration d'un atome S du réseau vers un nouveau site cristallin situé au voisinage de la surface du cristal et par le passage de cet atome dans la phase gazeuse. Les équilibres suivants représentent la formation d'une lacune schématisée par la figure 1.

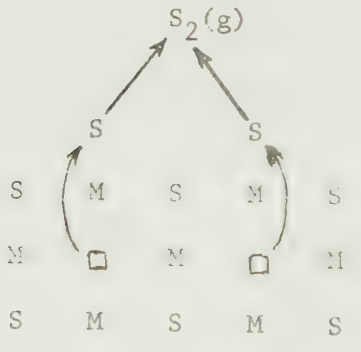


Figure 1

$$S_{S(c)} \rightleftarrows S_{S(c,\ surface)} + V^\times_S \quad ; \quad H_{VS}$$

$$S_{S(c,\ surface)} \rightleftarrows 1/2\ S_2(g) \quad ; \quad \chi_S$$

soit globalement :

$$S_{S(c)} \rightleftarrows 1/2\ S_2(g) + V'_S \quad ; \quad H_{VS} + \chi_S \qquad (1)$$

L'application de la loi d'action des masses à cet équilibre I conduit à :

$K_{VS} = \left[V_S^{\times} \cdot p_{S_2}^{1/2}\right] / (N-V_S^{\times})$. En négligeant $V_S^{\times}$ devant N et en donnant à N la valeur N_c (nombre de sites du sous-réseau par cm^3) on obtient :

$$K_{VS} = \left[V_S^{\times}\right] \cdot p_{S_2}^{1/2} = K_{VS}^{\circ} \exp - (H_{VS} + \chi_S)/kT$$

Cette expression, où $\left[V_S^{\times}\right]$ représente la concentration en lacunes de soufre par cm^3, permet de définir K_{VS}° par identification avec l'équation (12)

$$K_{VS}^{\circ} = \left[N_o/\kappa_S(T) \cdot j_{S_2}^{1/2}\right] \cdot T^{7/4} \cdot \exp \chi_S/kT \qquad (15)$$

La formation d'une lacune $V_M^{\times}$ dans un cristal en équilibre avec une phase gazeuse comportant essentiellement des molécules de soufre peut être décrite par la migration d'un atome M du réseau vers un nouveau site cristallin situé au voisinage de la surface, tandis qu'un atome S est ajouté au cristal à partir de la phase gazeuse formant ainsi un nouveau site S_S en surface. La formation d'une lacune $V_M^{\times}$ s'accompagne donc de la création d'un nouveau site cristallin. Les équilibres suivants représentent la formation d'une lacune $V_M^{\times}$

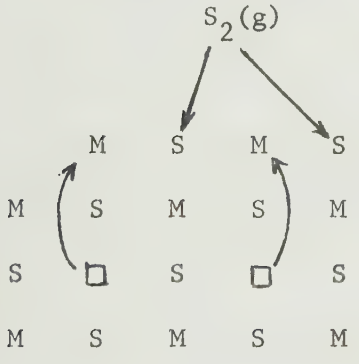


Figure 2

$$M_{M(c)} \rightleftarrows M_{M(c,surface)} + V_M^{\times} \quad ; \quad H_{VM}$$

$$M_{M(c,surface)} \rightleftarrows M(g) \quad ; \quad \chi_M$$

$$1/2S_2(g) + M(g) \rightleftarrows MS(c) \quad ; \quad g_{MS(c)}^{\circ} - \chi_M - \chi_S$$

soit globalement :

$$M_{M(c)} + 1/2S_2(g) \rightleftarrows MS(c) + V_M^{\times}$$

ou encore :

$$1/2S_2(g) \rightleftarrows S_S(c) + V_M^{\times} \quad ; \quad H_{VM} + g_{MS(c)}^{\circ} - \chi_S \qquad \text{II}$$

L'application de la loi d'action des masses à cet équilibre II conduit à, après avoir négligé $V_M^\times$ devant N

$$K_{VM} = \left[V_M^\times\right]/p_{S_2} = K^\circ_{VM} \exp - \left(H_{VM} + g^\circ_{MS(c)}(T) - \chi_S\right)/kT$$

expression qui d'après l'équation (13) permet de définir K°_{VM}

$$K^\circ_{VM} = \left[N_o \cdot j_{S_2}^{1/2} / \kappa_M(T)\right] . T^{-7/4} . \exp - \chi_S/kT \qquad (16)$$

La formation simultanée d'une lacune $V_M^\times$ est d'une lacune $V_S^\times$ dans un cristal peut être maintenant schématisée en considérant les équilibres I et II :

$$S_S(c) \rightleftarrows 1/2\ S_2(g) + V_S^\times \quad ; \quad H_{VS} + \chi_S$$

$$1/2\ S_2(g) \rightleftarrows S_S(c) + V_M^\times \quad H_{VM} + g^\circ_{MS(c)} - \chi_S$$

ce qui est habituellement représenté par l'équilibre III :

$$0 \rightleftarrows V_S^\times + V_M^\times \quad ; \quad H_{VS} + H_{VM} + g^\circ_{MS(c)} \qquad \text{III}$$

L'application de la loi d'action des masses à cet équilibre conduit à la constante de SCHOTTKY

$$K_S = \left[V_M^\times/(N-V_M^\times)\right] . \left[V_S^\times/(N-V_S^\times)\right]$$

ce qui peut s'écrire en négligeant $V_M^\times$ devant N et $V_S^\times$ devant N

$$K_S = \left[V_M^\times\right]\left[V_S^\times\right] = K^\circ_S \exp - \left(H_{VS} + H_{VM} + g^\circ_{MS(c)}(T)\right)/kT$$

soit $$K_S = K^\circ_S \exp - H_S/kT$$

où $$K^\circ_S = K^\circ_{VM}\, K^\circ_{VS} = \left|N_o^2/\kappa_M(T) . \kappa_S(T)\right| \exp - g^\circ_{MS(c)}(T)/kT \qquad (17)$$

et $H_S = H_{VM} + H_{VS}$ est l'énergie de formation simultanée à 0°K d'une lacune $V_M^\times$ et d'une lacune $V_S^\times$.

d) Phénomène d'associations - Approximation quasi chimique (6) (19)

Nous nous sommes intéressés jusqu'ici aux cristaux comportant des lacunes en faible quantité et sans interaction entre elles. Il est possible toutefois d'envisager que certaines catégories de lacunes bien qu'existant en faible quantité soient en interaction entre elles. Dans ce paragraphe, nous étudierons donc l'interaction entre les lacunes de métal qui conduit à la migration de celles-ci jusqu'à ce qu'elles occupent des positions voisines formant ainsi des associations $V_M^{\times} V_M^{\times}$. (On verra dans la partie expérimentale que c'est en particulier le cas pour les lacunes d'étain dans SnS). Cette étude peut être faite au moyen de la fonction de partition canonique Q_a puisqu'on s'intéresse seulement aux processus d'interaction à l'intérieur du cristal après que celui-ci ait été porté à l'équilibre en présence d'une phase gazeuse.

La formulation du problème sera faite en adoptant pour le sous réseau des atomes M du cristal, le *modèle de réseau simplifié* développé par GUGGENHEIM dans le cadre des solutions régulières. Ce sous réseau peut être assimilé à un mélange binaire comprenant N_M atomes M et $V_M^{\times}$ lacunes répartis sur les N (= N_M+ $V_M^{\times}$) sites dont le nombre de coordination est z. Chaque M ou $V_M^{\times}$ possède z plus proches voisins et il existe au total $(1/2)$ z N paires de plus proches voisins. Ces paires ou associations peuvent être de trois espèces différentes, MM, $V_M^{\times} V_M^{\times}$ ou M $V_M^{\times}$ et leur nombre, respectivement noté N_{MM}, N_{VV} et N_{VM}, est tel que

$$\begin{aligned} z\, N_M &= 2N_{MM} + N_{VM} \\ z\, V_M^{\times} &= 2N_{VV} + N_{VM} \end{aligned} \qquad (18)$$

Parmi les hypothèses formulées pour l'élaboration de ce modèle, on considère que dans la relation

$$Q_a = Q_{a,\text{réseau}} \cdot Q_{a,\text{vib}} \qquad (19)$$

seul le facteur $Q_{a,\text{réseau}}$ dépend de la composition du cristal mais que le facteur $Q_{a,\text{vib}}$ n'est pas affecté par le mélange.

En tenant compte de toutes ces considérations, il est maintenant possible d'écrire la fonction de partition en se limitant au terme $Q_{a,\text{réseau}}$

Bibl. p. I-38 et I-39.

relatif aux atomes M, que l'on notera simplement Q_a puisqu'on néglige les interactions entre lacunes $V_S^\times$ et entre lacunes $V_M^\times$ et $V_S^\times$ (le nombre de lacunes $V_S^\times$ à l'équilibre est donc toujours donné par la relation (5) ou (10))

$$Q_a = \sum_{N_{VM}} g(N_M, V_M^\times, N_{VM}) \cdot \exp - N_{VM}\, w/kT \qquad (20)$$

où $g(N_M, V_M^\times, N_{VM})$ représente le nombre de permutations des N_M atomes et des $V_M^\times$ lacunes pour qu'il y ait un nombre N_{VM} d'associations de plus proches voisins $V_M^\times$; l'énergie w est telle que :

$$w = H_{VM} - (1/2) H_{VV} \qquad (21)$$

où H_{VM} représente l'énergie d'interaction à 0°K entre une lacune $V_M^\times$ et un atome M et H_{VV} l'énergie d'interaction entre deux lacunes $V_M^\times$, dans ce cas l'origine des énergies est rapportée à l'atome M dans le cristal. Pour résoudre le problème nous utiliserons la méthode développée par GUGGENHEIM pour les solutions régulières, appelée *l'approximation quasi chimique*.

En supposant que le nombre de configurations correspondant à une valeur de N_{VM} (et ainsi de N_{MM} et N_{VV}) peut être calculé comme si les différents types d'associations n'interfèrent pas entre eux on a :

$$g(N_M, V_M^\times, N_{VM}) = \frac{(1/2)\ z\ N!}{N_{MM}!\ \left(\frac{N_{VM}}{2}\right)!\ \left(\frac{N_{VM}}{2}\right)!\ N_{VV}!} \qquad (22)$$

les deux facteurs $\frac{N_{VM}}{2}$! intervenant en dénominateur se rapportent à la distinction qu'on doit faire entre les deux modes d'occupation VM ou MV. En fait, l'expression (22) n'est pas correcte tout d'abord parce qu'elle ne tient pas compte des interactions entre associations et surtout parce qu'elle donne une valeur trop élevée du nombre total de configurations lorsqu'on fait la somme sur toutes les valeurs de N, on doit avoir en effet :

$$\sum_{N_{VM}} g(N_M, V_M^\times, N_{VM}) = \frac{N!}{N_M!\ V_M^\times!} \qquad (23)$$

La relation (22) doit donc être corrigée en introduisant un facteur de normalisation $h(N_M, V_M^\times)$ indépendant de N_{VM}, elle s'écrit alors :

$$g\left(N_M, V_M^{\times}, N_{VM}\right) = h\left(N_M, V_M^{\times}\right) \cdot \frac{(1/2)\, z\, N!}{N_{MM}! \left[\frac{N_{VM}}{2}!\right]^2 N_{VV}!} \qquad (24)$$

Il est possible d'évaluer $h\left(N_M, V_M^{\times}\right)$ à l'aide des relations (23), (18) et (24) ; en désignant par N_{VM}^{*} la valeur de N_{VM} qui correspond au terme maximum de la somme (équation 23) on obtient $g\left(N_M, V_M^{\times}, N_{VM}\right)$

$$g\left(N_M, V_M^{\times}, N_{VM}\right) = \frac{N!}{N_M! V_M^{\times}!} \cdot \frac{\left[\frac{zN_M - N_{VM}^{*}}{2}\right]! \left[\frac{N_{VM}^{*}}{2}!\right]^2 \left[\frac{zV_M^{\times} - N_{VM}^{*}}{2}\right]!}{\left[\frac{zN_M - N_{VM}}{2}\right]! \left[\frac{N_{VM}}{2}!\right]^2 \left[\frac{zV_M^{\times} - N_{VM}}{2}\right]!} \qquad (25)$$

En remplaçant dans l'expression (20) de la fonction de partition Q_a, le facteur $g(N_M, V_M^{\times}, N_{VM})$ par sa valeur (25), il est possible de déterminer la valeur d'équilibre N_{VM} à l'aide de la relation $\frac{\partial \ln Q_a}{\partial N_{VM}} = 0$, on obtient alors :

$$N_{VM}^2 \Big/ (zN_M - N_{VM})(zV_M^{\times} - N_{VM}) = \exp - 2\, w/kT \qquad (26)$$

soit en tenant compte des expressions (18) et (21) :

$$N_{VM}^2 / N_{MM} \cdot N_{VV} = 4 \exp - (2H_{VM} - H_{VV})/kT \qquad (27)$$

Puisque le cristal $M_{1-\varepsilon}S$ comporte un excès de soufre attribuable à la présence de lacunes de métal, il est possible de négliger en général le nombre de lacunes de soufre devant le nombre de lacunes de métal ; on a alors :

$$N_{MM} = (N - V_M^{\times})/2 = (N/2)(1-\varepsilon)$$

d'où l'équation (27) s'écrit :

$$N_{VV} / N_{VM}^2 = \kappa_M(T) \left[1/2N(1-\varepsilon)\right] \exp\, (2H_{VM} - H_{VV})/kT \qquad (28)$$

Dans cette expression, on a rajouté devant le terme préexponentiel du membre de droite le terme $\kappa_M(T)$ dû à la fonction de partition $Q_{a,vib}$ que nous n'avons pas gardé dans les calculs puisqu'on avait supposé cette fonction $Q_{a,vib}$ indépendante de la composition.

Formalisme quasi chimique

On formule habituellement la formation d'associations de lacunes de métal par l'équilibre quasi chimique suivant :

$$2\ V_M^{\times} \rightleftarrows (V_M V_M)^{\times} \quad ; \quad H_{ass} \qquad \text{IV}$$

L'application de la loi d'action des masses conduit à la constante K_{ass} exprimée en fonction des concentrations :

$$K_{ass} = \frac{\left[(V_M V_M)^{\times}\right]}{\left[V_M^{\times}\right]^2} = K^{\circ}_{ass} \exp - H_{ass}/kT \qquad (29)$$

où H_{ass} est l'énergie de formation à 0°K des associations à partir des lacunes $V_M^{\times}$. La comparaison des expressions (28) et (29) permet d'établir l'identité :

$$K^{\circ}_{ass} = \left(\kappa_M(T)/N_o\right)\left[1/2\ N\ (1-\varepsilon)\right] \qquad (30)$$

les énergies H_{ass} et $\left(H_{VV} - 2H_{VM}\right)$ sont bien identiques puisque dans la relation (28) l'origine est rapportée à l'atome M dans le cristal.

L'expression théorique de K°_{ass} et l'expression expérimentale établie dans le cas du sulfure d'étain (quatrième partie, chapitre II-B) $K^{\circ}_{ass} = 3{,}2.10^{28}\ \delta^{-2{,}78}$ * sont tout à fait différentes. En fait, il est très vraisemblable que le terme $\kappa_M(T)$, qu'on a supposé jusqu'ici indépendant de la composition, varie puisqu'il est fonction des fréquences de vibration des atomes M, de leurs modes acoustiques etc..., paramètres qui doivent être fortement perturbés par la présence des associations.

---

* Il existe entre ε et δ la relation $\varepsilon = k\delta$ (quatrième partie, chapi-

11 - CRISTAUX DONT LA DEVIATION DE STOECHIOMETRIE EST IMPORTANTE* (1),(15),(16)

Les cristaux dont la déviation de stoechiométrie est importante ne comportent pratiquement qu'une seule catégorie de lacunes dont le nombre important donne lieu à des interactions. Désignons par H_{VV} l'énergie d'interaction** à 0°K par paire de lacunes, énergie écrite souvent pour des raisons de commodité sous la forme $2H_{VV}/z$ où z est le nombre de sites de même nature (M par exemple) adjacents à chaque site M : N_{VV} représente le nombre de paires de lacunes plus proches voisins. On démontre que dans l'hypothèse d'une distribution complètement aléatoire on a :

$$N_{VV} = (z/2)\ (V^{\times 2}/N) \qquad (31)$$

Dans un but de simplification d'écriture, on supposera que la fonction de partition de vibration d'atomes adjacents à une lacune est identique à celle des atomes dans le cristal parfaitement ordonné ; ce résultat numériquement incorrect ne modifie pas cependant les conclusions générales. Compte tenu de ces nouvelles données et de ces hypothèses, il est possible d'écrire comme prédédemment la fonction de grande partition pour un cristal dont la déviation de stoechiométrie est importante.

a) Détermination de la nature des imperfections

1°) Le cristal comporte un grand excès de métal

Dans ce cas, le cristal $M_{1+\varepsilon}S$ comporte un très grand nombre de lacunes de soufre et un nombre restreint de lacunes de métal, la fonction de grande partition s'écrit alors :

$$\Xi_a = \sum_{V_M^\times, V_S^\times} \frac{N!}{V_M^\times!\,(N-V_M^\times)!}\ \frac{N!}{V_S^\times!\,(N-V_S^\times)!}\ \left[\lambda_M \kappa_M(T)\right]^{(N-V_M^\times)} \left[\lambda_S \kappa_S(T)\right]^{(N-V_S^\times)}$$

$$\times \exp - \left[V_M^\times H_{VM} + V_S^\times H_{VS} - (2N_{VS,VS}/z)\ H_{VS,VS}\right] \Big/ kT \qquad (32)$$

où $N_{VS,VS}$ est le nombre de paires de lacunes de soufre.

---

* Cette partie n'a pas fait l'objet d'applications expérimentales.

** Une valeur négative de H_{VV} indique l'existence de forces attractives entre deux lacunes.

Bib. p. I-38 et I-39.

Le nombre de lacunes $V_M^\times$ et $V_S^\times$ à l'équilibre calculé à partir des raltions $\frac{\partial \ln \Xi_a}{\partial V_M^\times} = 0$ et $\frac{\partial \ln \Xi_a}{\partial V_S^\times} = 0$ est donné par :

$$V_M^\times/(N-V_M^\times) = \left[1/\lambda_M \kappa_M(T)\right] \cdot \exp - H_{VM}/kT \qquad (33)$$

$$V_S^\times/(N-V_S^\times) = \left[1/\lambda_S \kappa_S(T)\right] \cdot \exp - \left[H_{VS} - 2(V_S^\times/N) H_{VS,VS}\right]/kT \qquad (34)$$

or
$$1 + \varepsilon = N_M/N_S = (N-V_M^\times)/(N-V_S^\times) \approx N/(N-V_S^\times) \qquad (35)$$

L'équation (34) s'écrit en tenant compte de (35) :

$$\lambda_S \cdot \varepsilon = \left[1/\kappa_S(T)\right] \exp - \left[H_{VS} - \left[2\varepsilon/(1+\varepsilon)\right] H_{VS,VS}\right]/kT \qquad (36)$$

2°) Le cristal comporte un grand excès de soufre

Dans le cas où les lacunes de métal sont très nombreuses la fonction de grande partition relative au cristal $M_{1-\varepsilon}S$ s'écrit en tenant compte de (31) :

$$\Xi_a = \sum_{V_M^\times, V_S^\times} \frac{N!}{V_M^\times!\,(N-V_M^\times)!} \frac{N!}{V_S^\times!\,(N-V_S^\times)!} \left[\lambda_M \kappa_M(T)\right]^{(N-V_M^\times)} \left[\lambda_S \kappa_S(T)\right]^{(N-V_S^\times)}$$
$$\times \exp - \left[V_S^\times H_{VS} + V_M^\times H_{VM} - (V_M^{\times 2}/N) H_{VM,VM}\right] / kT \qquad (37)$$

à l'équilibre :

$$V_S^\times/(N-V_S^\times) = \left[1/\lambda_S \kappa_S(T)\right] \cdot \exp - H_{VS}/kT \qquad (38)$$

$$V_M^\times/(N-V_M^\times) = \left[1/\lambda_M \kappa_M(T)\right] \cdot \exp - \left[H_{VM} - (2V_M^\times/N) H_{VM,VM}\right]/kT \qquad (39)$$

En tenant compte des égalités :

$$\lambda_{M(g)} \lambda_{S(g)} = \lambda_{MS(c)}$$

$$1 - \varepsilon = N_M/N_S \approx (N-V_M^\times)/N$$

l'équation (39) s'écrit :

$$\lambda_S \cdot (1-\varepsilon)/\varepsilon = \kappa_M(T) \cdot \exp \left(g^\circ_{MS(c)}(T) + H_{VM}\right)/kT \cdot \exp - 2\varepsilon\, H_{VM,VM}/kT \qquad (40)$$

La considération des équations (36) et (40) montre que ces expressions peuvent se mettre sous la forme :

$$\ln y = (H_{VV}/kT)\, x + \ln b \qquad (41)$$

avec $y = \begin{cases} \lambda_S \varepsilon & \text{(équation 36)} \\ \lambda_S \left[(1-\varepsilon)/\varepsilon\right] & \text{(équation 40)} \end{cases}$ $\qquad x = \begin{cases} 2\varepsilon/(1+\varepsilon) & \text{(équation 36)} \\ -2\varepsilon & \text{(équation 40)} \end{cases}$

La pente de la droite ln y = f(x) permet de déterminer l'énergie d'interaction H_{VV}. Comme il est possible de déterminer expérimentalement l'activité λ_S des atomes les plus volatils (pression p_{S_2}) et la déviation de stoechiométrie ε du cristal, l'expression (41) montre que si les valeurs expérimentales ln y en fonction de x (x est exprimé différemment en fonction de ε suivant la nature des imperfections) sont situées sur une droite, la nature présumée des imperfections dans le cristal est donc justifiée. LIBOWITZ (15) a étudié ce problème de façon détaillée en ce qui concerne les hydrures des métaux de transition.

b) *Variation de la pression partielle en soufre en fonction de la composition - Domaine biphasé*

Dans ce qui suit nous nous limiterons à l'étude des cristaux comportant un grand excès de soufre.

L'activité des atomes de soufre dans la phase gazeuse est égale à $\lambda^{1/2}_{S_2(g)}$ où l'expression de $\lambda_{S_2(g)}$ est donnée par la relation (8), l'équation (40) peut alors s'écrire sous la forme :

$$p_{S_2} = K(T) \left[\varepsilon/(1-\varepsilon)\right]^2 \exp\, (2H_{VM} - 4\varepsilon\, H_{VM,VM})/kT \qquad (42)$$

$$K(T) = \left(\kappa^2_M(T)/j_{S_2}\right) \cdot T^{7/2} \cdot \exp\, 2g^\circ_{MS(c)}(T)/kT \qquad (43)$$

soit $$\ln p_{S_2} = \ln K(T) + 2 \ln \left[\varepsilon/(1-\varepsilon)\right] + \left(2H_{VM} - 4\varepsilon\, H_{VM,VM}\right)/kT \qquad (44)$$

D'après l'équation (44) on a :

$$\frac{\partial \ln p_{S_2}}{\partial \varepsilon} = 2\left(\frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{1-\varepsilon}\right) - 4H_{VMVM}/kT \qquad (45)$$

et

$$\frac{\partial^2 \ln p_{S_2}}{\partial \varepsilon^2} = 2\left(-\frac{1}{\varepsilon^2} + \frac{1}{(1-\varepsilon)^2}\right) \qquad (46)$$

Les variations $\ln p_{S_2} = f(\varepsilon)$ sont représentées pour une température donnée par la figure 3. La courbe admet un point d'inflexion pour $\varepsilon = 1/2$ (équation 46) et d'après l'équation (45) on voit que la pente au voisinage de $\varepsilon = 1/2$ est positive si $H_{VM,VM} < 2kT$ et négative si $H_{VM,VM} > 2kT$. On peut donc considérer qu'il existe une température critique $T_c = H_{VM,VM}/2k$ telle que pour toutes valeurs de $T > T_c$ les valeurs de ε sont stables (à chaque valeur de p_{S_2} il ne correspond qu'une seule composition du cristal) tandis que pour toutes valeurs de $T < T_c$, les valeurs de ε au voisinage de $\varepsilon = 1/2$ (état métastable) ne sont pas stables et le cristal est alors constitué de deux phases stables de composition ε_α et ε_β (fig.3) Il est possible de déterminer la pression $p^\circ_{S_2}$ correspondant à ce domaine diphasé en reportant la valeur $\varepsilon = 1/2$ dans l'équation (44), on obtient :

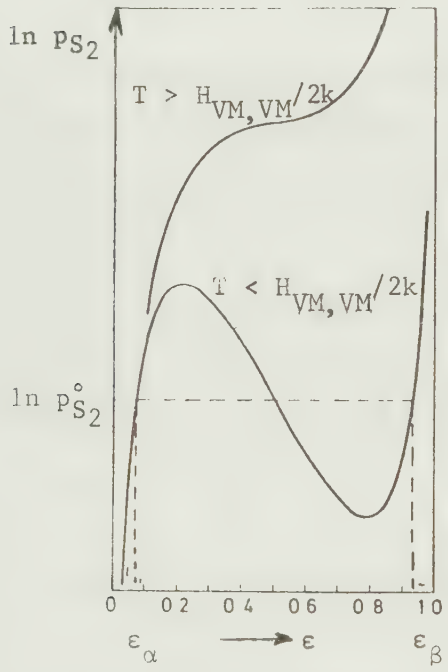


Figure 3 - Variations de $\ln p_{S_2}$ en fonction de la composition d'après l'expression (44)

$$\ln p^\circ_{S_2} = \ln K(T) + 2\,H_{VM} - H_{VM,VM}/kT \qquad (47)$$

d'où

$$\ln p_{S_2} = \ln p^\circ_{S_2} + 2 \ln [\varepsilon/(1-\varepsilon)] + 2(1-2\varepsilon)\, H_{VMVM}/kT \qquad (48)$$

la pression $p^\circ_{S_2}$ est appelée pression de plateau.

c) *Formalisme quasi chimique*

On a vu que la formation d'une lacune $V_M^{\times}$ peut être schématisée

d'une manière quasi chimique par la réaction

$$M_M(c) \rightleftarrows M(g) + V_M^{\times}$$

L'application de la loi d'action des masses conduit à :

$$K_1 = (a_{VM}/a_M)\ p_M \qquad (49)$$

où a_{VM} et a_M représentent respectivement les activités des lacunes $V_M^{\times}$ et des atomes M dans le cristal. Si on considère que les lacunes $V_M^{\times}$ forment une solution binaire avec les atomes M du réseau, les relations de MARGULES peuvent être appliquées comme l'a suggéré MESSER (18) :

$$\ln \gamma_{VM} = B_1\ x_M^2 \qquad (50)$$

$$\ln \gamma_M = B_1\ x_{VM}^2 \qquad (51)$$

où γ_{VM} et γ_M sont les coefficients d'activité des lacunes $V_M^{\times}$ et des atomes M, B_1 est une constante fonction de la température, x_{VM} et x_M sont les fractions atomiques en lacunes $V_M^{\times}$ et en atomes M

$$x_{VM} = V_M^{\times}/(N_M+V_M^{\times}) = V_M^{\times}/N = \varepsilon$$

$$x_M = N_M/(N_M+V_M^{\times}) = (N-V_M^{\times})/N = 1-\varepsilon$$

En tenant compte des relations (50) et (51) et des expressions de x_{VM} et x_M, les activités a_{VM} et a_M sont données par :

$$a_{VM} = \gamma_{VM}\ x_{VM} = \varepsilon \exp B_1\ (1-\varepsilon)^2 \qquad (52)$$

$$a_M = \gamma_M\ x_M = (1-\varepsilon) \exp B_1\ \varepsilon^2 \qquad (53)$$

l'équation (49) s'écrit alors :

$$K_1 = p_M\ [\varepsilon/(1-\varepsilon)] \exp B_1\ (1-2\varepsilon) \qquad (54)$$

L'équilibre entre le cristal MS et la phase gazeuse constituée d'atomes M et de molécules S_2 se traduit par :

$$K_{MS} = p_M \cdot p_{S_2}^{1/2} \qquad (55)$$

En combinant les équations (54) et (55) on obtient :

$$\ln p_{S_2} = 2 \ln \left(K_{MS}/K_1\right) + 2 \ln \left[\varepsilon/(1-\varepsilon)\right] + 2B_1 (1-2\varepsilon) \qquad (56)$$

HILDEBRAND et SCOTT (8) montrent que $B_1 = 2T_c/T$ où T_c est une température critique au dessous de laquelle la solution se divise en deux phases distinctes. L'équation (56) peut être représentée également par la figure 3 où la valeur $\varepsilon = 1/2$ correspond à un état métastable. Pour la valeur $\varepsilon = 1/2$ on a $p_{S_2} = p^{\circ}_{S_2}$ et $\ln p^{\circ}_{S_2} = 2 \ln \left(K_{MS}/K_1\right)$.

Dans ces conditions, l'équation (56) s'écrit :

$$\ln p_{S_2} = \ln p^{\circ}_{S_2} + 2 \ln \left[\varepsilon/(1-\varepsilon)\right] + (4T_c/T)(1-2\varepsilon) \qquad (57)$$

équation identique à l'équation (48) si $T_c = H_{VM,VM}/2k$.

CHAPITRE II

ETUDE DU DESORDRE ELECTRONIQUE : CONDUCTIBILITE INTRINSEQUE

I - RELATIONS GENERALES

Supposons que le cristal parfait de sulfure contienne N électrons qui peuvent être répartis suivant j états auxquels sont associés les niveaux d'énergie ε_o, ε_1, ... ε_j et les nombres d'occupation n_o, n_1, ... n_j. Dans le cas des fermions, les nombres n_o, n_1, ... n_j ne peuvent prendre que les valeurs 0 ou 1.

$$n_j = 0, 1 \tag{58}$$

Si les N électrons constituent un système parfait, l'énergie E du système est

$$E = \sum_j n_j \varepsilon_j \tag{59}$$

et

$$N = \sum_j n_j$$

La fonction de grande partition relative à ce système s'écrit :

$$\Xi_e = \sum_N \sum_E \lambda_e^N \exp - E/kT \tag{61}$$

où $\lambda_e = \exp \mu_e/kT$ représente l'activité absolue d'un électron(μ_e étant le potentiel chimique de l'électron).

On peut montrer que l'équation (61) se met sous la forme d'un produit de sommes faites chacune sur toutes les valeurs de n_o, n_1, ... n_j permises par l'équation (58) ; on a ainsi :

$$\Xi_e = \left[\sum_{n_o=0,1} \left(\lambda_e \exp-\varepsilon_o/kT\right)^{2n_o}\right]\left[\sum_{n_1=0,1} \left(\lambda_e \exp-\varepsilon_1/kT\right)^{2n_1}\right]\ldots \times \left[\sum_{n_j=0,1} \left(\lambda_e \exp-\varepsilon_j/kT\right)^{2n_j}\right] \tag{62}$$

soit

$$\Xi_e = \prod_j \left(1 + \lambda_e \exp - \varepsilon_j/kT\right)^2 \tag{63}$$

Le facteur 2 tient compte de la dégénérescence de spin de l'électron.
Le nombre moyen d'occupation $\bar{n}_j$ est donné par :

$$\bar{n}_j = \lambda_e \frac{\partial \ln \Xi_e}{\partial \lambda_e} = \frac{2}{1 + (1/\lambda_e)\exp \varepsilon_j/kT}$$

ou $$\bar{n}_j = \frac{2}{1 + \exp (\varepsilon_j - \mu_e)/kT} \qquad (64)$$

$\bar{n}_j$ représente la probabilité pour qu'un fermion occupe un état j d'énergie ε_j et la fonction $1/[1 + \exp (\varepsilon_j - \mu_e)/kT]$ est la fonction de distribution de FERMI DIRAC.

La théorie des bandes dans les solides montre que ces états sont répartis de façon quasi continue suivant deux bandes d'énergie, la bande de valence (bande I) dont tous les états sont occupés à 0°K et la bande de conduction (bande II) complètement vide à 0°K ; ces deux bandes, séparées par un intervalle d'énergie interdite (bande interdite)figure 4, sont caractérisées par une densité d'états qui représente le nombre d'états $g(\varepsilon)$ situé dans un intervalle d'énergie compris entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$. Pour un solide de volume unité et dans la mesure où la forme des bandes est standard*, cette densité d'états est donnée par :

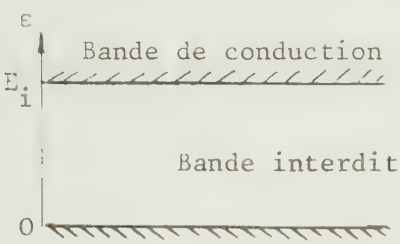


Figure 4

$$g_I(\varepsilon) = 4\pi (2m_I^*)^{3/2} h^{-3} (-\varepsilon)^{1/2} \qquad (65)$$

$$g_{II}(\varepsilon) = 4\pi (2m_{II}^*)^{3/2} h^{-3} (\varepsilon - \varepsilon_i)^{1/2} \qquad (66)$$

où m_I^* et m_{II}^* représentent la masse effective de l'électron respectivement au voisinage du sommet de la bande de valence et au voisinage de la bande de conduction.

On a donc :

$$N = \sum_j n_j = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g(\varepsilon)}{1 + \exp (\varepsilon - \mu_e)/kT} d\varepsilon \qquad (67)$$

à 0°K on a puisque tous les électrons sont dans la bande de valence

---

* La forme des bandes est standard si l'énergie est donnée par $E = (1/2)h^2k^2/m_{II}^*$ pour la bande de conduction et par $E = A - (1/2)h^2k^2/m_I^*$ pour la bande de valence : (k est le vecteur d'onde). Ces expressions font intervenir les masses effectives de l'électron pour traduire le fait que les électrons ne sont pas totalement libres.

$$N = \int_{-\infty}^{o} 4\pi(2m_I^*/h^2)^{3/2} (-\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon \qquad (68)$$

à une température T ≠ 0°K, quelques électrons sont excités jusqu'à la bande de conduction et d'après (67) :

$$N = \int_{-\infty}^{o} \frac{4\pi(2m_I^*/h^2)^{3/2} (-\varepsilon)^{1/2}}{1 + \exp(\varepsilon-\mu_e)/kT} d\varepsilon + \int_{E_i}^{\infty} \frac{4\pi(2m_{II}^*/h^2)^{3/2} (\varepsilon-E_i)^{1/2}}{1 + \exp(\varepsilon-\mu_e)/kT} d\varepsilon \qquad (69)$$

En égalant (68) et (69) on a :

$$4\pi(2m_I^*/h^2)^{3/2} \int_{-\infty}^{o} \frac{(-\varepsilon)^{1/2}}{1 + \exp(\mu_e-\varepsilon)/kT} d\varepsilon = 4\pi(2m_{II}^*/h^2)^{3/2} \int_{E_i}^{\infty} \frac{(\varepsilon-E_i)^{1/2}}{1 + \exp(\varepsilon-\mu_e)/kT} \qquad (70)$$

Le membre de gauche de l'expression (70) représente le nombre de lacunes d'électrons dans la bande de valence tandis que le membre de droite représente le nombre d'électrons présents dans la bande de conduction. Le nombre de lacunes ou trous est donnée par :

$$p = 4/\sqrt{\pi} \ (2\pi m_l^* \, kT/h^2)^{3/2} F_{1/2}(\eta) \qquad (71)$$

où $F_{1/2}(\eta)$ représente l'intégrale de FERMI $\int_o^{\infty} \frac{x^{1/2}}{1 + \exp(x-\eta)} dx$ dans laquelle $x = -\varepsilon/kT$ et $\eta = -\mu_e/kT$.

De même, le nombre d'électrons est obtenu en posant $(\varepsilon-E_i)/kT = x$ et $(\mu_e-E_i)/kT = \eta$

$$n = 4/\sqrt{\pi} \ (2\pi m_{II}^* kT/h^2)^{3/2} F_{1/2}(\eta) \qquad (72)$$

Les expressions de p ou n sont souvent écrites plus simplement en posant :

$$N_v = 2(2\pi m_I^* kT/h^2)^{3/2} \quad \text{et} \quad N_c = 2(2\pi m_{II}^* kT/h^2)^{3/2} \qquad (73)$$

expressions qui représentent le nombre d'états accessibles dans les bandes de valence et de conduction

$$p = (2/\sqrt{\pi}) N_v F_{1/2}(\eta) \qquad (74)$$

$$n = (2/\sqrt{\pi}) N_c F_{1/2}(\eta) \qquad (75)$$

Lorsqu'on a $\eta \leq -2$, la valeur de l'intégrale de FERMI est donnée par $\sqrt{\pi}/2 \exp \eta$ et les équations (74) et (75) deviennent :

$$p = N_v \exp - \mu_e/kT \tag{76}$$

$$n = N_c \exp (\mu_e - E_i)/kT \tag{77}$$

Lorsque ces deux équations caractérisent le comportement d'un semiconducteur on dit que ce semiconducteur est non dégénéré. Au contraire lorsque les équations (74) et (75) doivent être utilisées, le semiconducteur est dit dégénéré. Dans ce dernier cas, il est possible de formuler le problème d'une façon plus commode à l'aide d'un coefficient d'activité défini en prenant comme référence le semiconducteur non dégénéré.

$$\gamma_e = (\sqrt{\pi}/2) \left[\exp \eta / F_{1/2} (\eta)\right] \tag{78}$$

les expressions (76) et (77) peuvent alors s'écrire

$$p = N_v \gamma_e \exp - \mu_e/kT \tag{79}$$

$$n = N_c \gamma_e \exp (\mu_e - E_i)/kT \tag{80}$$

et

$$np = N_v N_c \gamma_e^2 \exp - E_i/kT \tag{81}$$

Cette équation donne l'expression implicite du produit np en fonction de la température puisque γ_e dépend de η.

II - CONDUCTIBILITE INTRINSEQUE D'UN SEMICONDUCTEUR NON DEGENERE

Le critère de dégénérescence est essentiellement lié à la précision avec laquelle on veut étudier le comportement du semiconducteur. La courbe de la figure 5 montre que lorsque p/N_v ou n/N_c est égal à 0,1 $\eta = -2,3$; $\gamma_e = 1,03$; par conséquent, on peut considérer que le semiconducteur est non dégénéré si l'étude expérimentale ne permet pas de déterminer les concentrations en porteurs à mieux de 3%*.

---

* Pour la valeur p/N_v ou $n/N_c = 0,02$ on a $\eta = -3,9$ et $\gamma_e = 1,01$

Dans le cas de non dégénérescence on voit que le produit np d'après l'expression (81) ne dépend que de la température,

$$np = 4(2\pi kT/h^2)^3 (m_I^* m_{II}^*)^{3/2} \exp -E_i/kT \qquad (82)$$

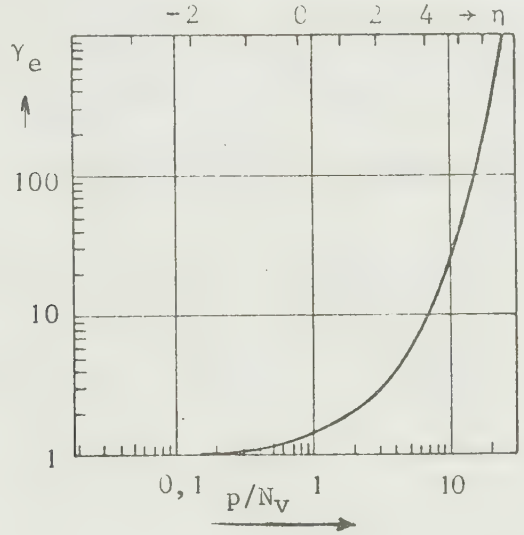


Figure 5 - Variation de $\gamma_e = f\left\{\begin{matrix}\eta \\ \text{ou} \\ p/N_V\end{matrix}\right\}$ représentée par ROSENBERG (21) à partir des valeurs de η et de $F_{1/2}(\eta)$ données par les tables de Mc DOUGALL et STONER(17)

et d'après l'équation (70) on a :

$$n = p = n_i = 2(2\pi kT/h^2)^{3/2} (m_I^* m_{II}^*)^{3/4} \exp - E_i/2kT \qquad (83)$$

Le potentiel chimique de l'électron appelé aussi niveau de FERMI est alors donné par

$$\mu_e = E_i/2 + kT \ln (m_I^*/m_{II}^*)^{3/4} \qquad (84)$$

Formalisme classique

La constante définie par l'équation (82) peut être associée à l'équilibre quasi chimique illustrant l'excitation thermique des électrons de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction : cet équilibre est schématisé habituellement par :

$$0 \rightleftarrows e' + h^\circ \quad ; \quad E_i$$

e' et h° sont les symboles correspondant respectivement à l'électron chargé négativement et au trou chargé positivement ; E_i représente la largeur de bande interdite. L'application de la loi d'action des masses à cet équilibre conduit à la constante

$$K_i = n.p = n_i^2 = K_i^\circ \exp - E_i/kT$$

avec K_i° donné d'après l'équation (82)

$$K_i^\circ = 4(2\pi kT/h^2)^3 \ (m_I^* \ m_{II}^*)^{3/2} \qquad (85)$$

CHAPITRE III

ETUDE DE L'INTERACTION ENTRE DESORDRE ATOMIQUE ET DESORDRE ELECTRONIQUE : CONDUCTIBILITE EXTRINSEQUE

I - CONCENTRATIONS EN LACUNES IONISEES A L'EQUILIBRE

Considérons un cristal réel préparé en présence de vapeur de soufre et contenant à l'équilibre V_M lacunes de métal et V_S lacunes de soufre. On sait, d'après les règles de KROGER (11), que chaque V_M constitue un état pouvant accepter un ou deux électrons et que chaque V_S constitue un état pouvant donner un ou deux électrons (voir p. I-4). En convenant de représenter les niveaux d'énergie correspondant aux états occupés* par un ou deux électrons, le schéma électronique du cristal est décrit par la figure 5. Avant de construire la fonction de grande partition, il convient d'apporter quelques précisions relatives aux processus électroniques étudiés.

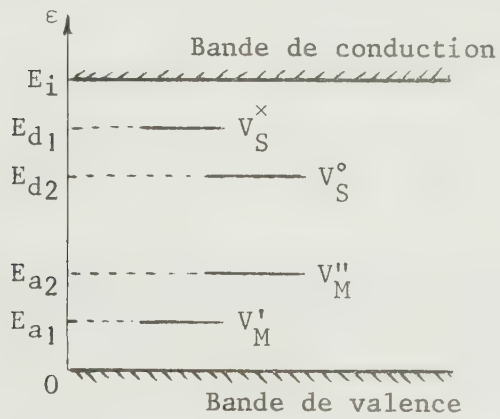


Figure 5

En ce qui concerne les lacunes de métal, appelons V_M' et V_M'' le nombre d'états occupés respectivement par 1 et par 2 électrons (le symbole ' correspond à la charge négative apportée par l'électron qui est fixé sur l'état préalablement neutre $V_M^\times$) : l'énergie E_{a_1} est associée à chaque électron lorsqu'il occupe seul un état $V_M^\times$; l'énergie E_{a_2} est associée à chaque électron lorsque celui-ci vient occuper un état déjà occupé par un premier électron. Le nombre d'électrons $(V_M' + V_M'')$ possède l'énergie E_{a_1} tandis que le nombre d'électrons d'énergie E_{a_2} est égal à V_M''. De même en ce qui concerne les lacunes de soufre,

* Les niveaux V_M' et V_M'' correspondent aux états V_M occupés respectivement par 1 et 2 électrons excités thermiquement de la bande de valence tandis que les niveaux $V_S^\times$ et V_S° correspondent aux états V_S° et $V_S^{\circ\circ}$ qui ont perdu respectivement un premier puis un deuxième électron par excitation thermique.

les états ayant perdu successivement un, puis un deuxième électron sont représentés par V_S° et $V_S^{\circ\circ}$ (le symbole $^\circ$ correspond à la charge positive associée à l'état préalablement neutre $V_S^\times$ et qui est consécutive au départ d'un électron) : le nombre d'électrons d'énergie E_{d_1} est égal à $V_S^\times$ puisque E_{d_1} est l'énergie associée à l'électron (apparié) occupant un état $V_S^\times$, le nombre d'électrons d'énergie E_{d_2} est égal à $(V_S^\times + V_S^\circ)$.

Compte tenu de ces considérations, la fonction de grande partition Ξ_{ae} relative aux électrons présents sur les différents états neutres ou ionisés s'écrit :

$$\Xi_{ae} = \sum_{V_M'^{(+)}, V_M'^{(-)}, V_M''} \; \sum_{V_S^\times, V_S^{\circ(+)}, V_S^{\circ(-)}} \frac{V_M!}{V_M'^{(+)}!\, V_M'^{(-)}!\, \left(V_M - V_M'^{(+)} - V_M'^{(-)}\right)!}$$

$$\times \frac{\left(V_M - V_M'^{(+)} - V_M'^{(-)}\right)!}{V_M''!\left(V_M - V_M'^{(+)} - V_M'^{(-)} - V_M''\right)!} \cdot \lambda_e^{\left(V_M'^{(+)} + V_M'^{(-)} + 2V_M''\right)}$$

$$\times \exp - \left[\left(V_M'^{(+)} + V_M'^{(-)} + V_M''\right) E_{a_1} + V_M'' E_{a_2}\right] \Big/ kT$$

$$\times \frac{V_S}{V_S^\times!\,(V_S - V_S^\times)!} \cdot \frac{(V_S - V_S^\times)!}{V_S^{\circ(+)}!\, V_S^{\circ(-)}!\, \left(V_S - V_S^\times - V_S^{\circ(+)} - V_S^{\circ(-)}\right)!}$$

$$\times \lambda_e^{\left(2V_S^\times + V_S^{\circ(+)} + V_S^{\circ(-)}\right)} \cdot \exp - \left[V_S^\times E_{d_1} + \left(V_S^\times + V_S^{\circ(+)} + V_S^{\circ(-)}\right) E_{d_2}\right] \Big/ kT \qquad (86)$$

Dans cette expression V_M et V_S représente le nombre total de lacunes de métal et de soufre présentes dans le cristal, on a :

$$\begin{aligned} V_M &= V_M^\times + V_M' + V_M'' \\ V_S &= V_S^\times + V_S^\circ + V_S^{\circ\circ} \end{aligned} \qquad (87)$$

Les termes de configuration 1 et 4 tiennent compte du spin de l'électron : en effet, les états qui sont occupés par un seul électron peuvent l'être par un électron de spin +1/2 ou -1/2 l'état sera alors noté respectivement en ajoutant le symbole (+) ou (-) à côté de la charge qui lui est associée $\left(V_M'^{(+)}, V_S^{\circ(+)}, V_M'^{(-)}, V_S^{\circ(-)}\right)$ on a :

$$\begin{aligned} V_M'^{(+)} &= V_M'^{(-)} = V_M'/2 \\ V_S^{\circ(+)} &= V_S^{\circ(-)} = V_S^\circ/2 \end{aligned} \qquad (88)$$

Les termes de configuration 1 et 2 correspondent respectivement à la distribution des V'_M états possédant un électron de spin (+) ou de spin (-) sur les V_M états et à la distribution des V''_M états sur les $(V_M - V'_M)$ états restants ; de même les termes 3 et 4 sont relatifs à la distribution des $V^{\times}_S$ états parmi les V_S états et des V°_S états possédant un électron de spin (+) ou de spin (-) sur les $(V_S - V^{\times}_S)$ états restants. Le nombre d'électrons à l'équilibre répartis sur les différents états V'_M V''_M $V^{\times}_S$ et V°_S est obtenu à partir des relations :

$$\frac{\partial \ln \Xi_{ae}}{\partial V'^{(+)}_M} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \ln \Xi_{ae}}{\partial V'^{(-)}_M} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \ln \Xi_{ae}}{\partial V''_M} = 0$$

$$\frac{\partial \ln \Xi_{ae}}{\partial V^{\times}_S} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \ln \Xi_{ae}}{\partial V^{\circ(+)}_S} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \ln \Xi_{ae}}{\partial V^{\circ(-)}_S} = 0$$

On obtient alors compte tenu des équations (87) et (88), les résultats suivants :

$$V'_M / V^{\times}_M = 2 \exp (\mu_e - E_{a_1})/kT \tag{89}$$

$$V''_M / V^{\times}_M = \exp (2\mu_e - E_{a_1} - E_{a_2})/kT \tag{90}$$

$$V^{\times}_S / V^{\circ\circ}_S = \exp (2\mu_e - E_{d_1} - E_{d_2})/kT \tag{91}$$

$$V^{\circ}_S / V^{\circ\circ}_S = 2 \exp (\mu_e - E_{d_2})/kT \tag{92}$$

Les relations suivantes qui se déduisent facilement des expressions (89), (90), (91) et (92) sont le plus fréquemment utilisées :

$$\left[V'_M\right] / \left[V^{\times}_M\right] = 2 \exp (\mu_e - E_{a_1})/kT \tag{89}$$

$$\left[V''_M\right] / \left[V'_M\right] = \frac{1}{2} \exp (\mu_e - E_{a_2})/kT \tag{93}$$

$$\left[V^{\circ\circ}_S\right] / \left[V^{\circ}_S\right] = \frac{1}{2} \exp (E_{d_2} - \mu_e)/kT \tag{94}$$

$$\left[V^{\circ}_S\right] / \left[V^{\times}_S\right] = 2 \exp (E_{d_1} - \mu_e)/kT \tag{95}$$

II - FORMALISME QUASI CHIMIQUE

La formation des lacunes ionisées négativement V'_M et V''_M consécutive à l'excitation thermique d'électrons de la bande de valence jusqu'aux niveaux accepteurs V_M et la formation des lacunes ionisées positivement V°_S et $V^{\circ\circ}_S$ à partir de l'excitation thermique d'électrons des niveaux donneurs V_S jusqu'à la bande de conduction peut être illustrée par un formalisme quasi chimique analogue à celui déjà rencontré (§ B-I-c et C-II). On a ainsi :

$$V^\times_M + e' \rightleftarrows V'_M \quad ; \quad E_{a_1}$$

$$V'_M + e' \rightleftarrows V''_M \quad ; \quad E_{a_2}$$

Ces équilibres relatifs à la formation des lacunes V'_M et V''_M sont plus fréquemment écrits comme suit :

$$V^\times_M \rightleftarrows V'_M + h^\circ \quad ; \quad E_{a_1} \qquad V$$

$$V'_M \rightleftarrows V''_M + h^\circ \quad ; \quad E_{a_2} \qquad VI$$

tandis que la formation des lacunes V°_S et $V^{\circ\circ}_S$ se traduit par :

$$V^\times_S \rightleftarrows V^\circ_S + e' \quad ; \quad E_{b_1} \qquad VII$$

$$V^\circ_S \rightleftarrows V^{\circ\circ}_S + e' \quad ; \quad E_{b_2} \qquad VIII$$

E_{b_1} et E_{b_2} sont respectivement égales à $(E_i - E_{d_1})$ et $(E_i - E_{d_2})$.

L'application de la loi d'action des masses à ces différents équilibres conduit à la définition des constantes d'équilibre :

$$K_{a_1} = p \left[V'_M\right]/\left[V^\times_M\right]$$

$$K_{a_2} = p \left[V''_M\right]/\left[V'_M\right]$$

$$K_{b_1} = n \left[V^\circ_S\right]/\left[V^\times_S\right]$$

$$K_{b_2} = n \left[V^{\circ\circ}_S\right]/\left[V^\circ_S\right]$$

qui en tenant compte des expressions des rapports $\left[V'_M\right]/\left[V^\times_M\right]$, ... données par les équations (89) (93), (94) et (95) et des expressions (74) et (75) deviennent :

$$K_{a_1} = (2/\sqrt{\pi})\ N_v\ F_{1/2}(\eta)\ \ 2 \exp (\mu_e - E_{a_1})/kT$$

$$K_{a_2} = (2/\sqrt{\pi})\ N_v\ F_{1/2}(\eta)\ (1/2) \exp (\mu_e - E_{a_2})/kT$$

$$K_{b_1} = (2/\sqrt{\pi})\ N_c\ F_{1/2}(\eta)\ \ 2 \exp (E_{d_1} - \mu_e)/kT$$

$$K_{b_2} = (2/\sqrt{\pi})\ N_c\ F_{1/2}(\eta)\ (1/2) \exp (E_{d_2} - \mu_e)/kT$$

Dans le cas d'un semiconducteur non dégénéré les expressions de p et n sont données par les relations (76) et (77) et les constantes s'écrivent simplement en tenant compte de (73) :

$$K_{a_1} = 4\ (2\pi m_I^* kT/h^2)^{3/2} \exp - E_{a_1}/kT \qquad (96)$$

$$K_{a_2} = \ \ (2\pi m_I^* kT/h^2)^{3/2} \exp - E_{a_2}/kT \qquad (97)$$

$$K_{b_1} = 4\ (2\pi m_{II}^* kT/h^2)^{3/2} \exp - E_{b_1}/kT \qquad (98)$$

$$K_{b_2} = \ \ (2\pi m_{II}^* kT/h^2)^{3/2} \exp - E_{b_2}/kT \qquad (99)$$

avec $E_{b_1} = E_i - E_{d_1}$ et $E_{b_2} = E_i - E_{d_2}$

III - DETERMINATION DES ENERGIES D'IONISATION - NIVEAU DE FERMI DANS LE CAS D'UN SEMI-CONDUCTEUR NON DEGENERE (3)(10)(22)

La considération des expressions (96) à (99) montre qu'il est possible de déterminer l'énergie d'ionisation des lacunes à partir de la pente de la droite $\log (K/T^{3/2}) = f(1/T)$ et la masse effective m^* à partir de l'ordonnée à l'origine. On verra dans la partie relative aux résultats expérimentaux et à leur interprétation comment on peut déterminer la constante K en fonction de la température à partir de la connaissance du coefficient de Hall à chaque température et de la déviation de stoechiométrie connue elle-même à partir du coefficient de Hall à une température particulière T_S à laquelle toutes les lacunes sont ionisées (p. IV-9). Dans certains cas simples que nous allons exposer, l'énergie d'ionisation peut être aussi déterminée à partir de la seule variation du coefficient de Hall avec la température.

Bibl. p. I-38 et I-39.

a) *Le cristal ne comporte que des lacunes de soufre simplement ionisées* V_S°

Si le cristal ne comporte pratiquement que des lacunes de soufre simplement ionisées (cela se produit lorsque l'énergie d'ionisation E_{b_2} est assez grande et très supérieure à E_{b_1}), l'équation d'électroneutralité s'écrit

$$n = [V_S^\circ] \tag{100}$$

et la déviation de stoechiométrie du cristal est donnée par

$$\delta = \left[V_S\right]_t = \left[V_S^\circ\right] + \left[V_S^\times\right] \tag{101}$$

Pour un semiconducteur non dégénéré, l'équation (100) devient en tenant compte de (101) et de (95) :

$$N_c \exp (\mu_e - E_i)/kT = \frac{\delta}{1 + (1/2) \exp (\mu_e - E_{d_1})/kT} \tag{102}$$

soit $\left[(N_c/2) \exp - (E_i + E_{d_1})/kT\right] . \exp 2\mu_e/kT + \left[N_c \exp - E_i/kT\right] . \left[\exp \mu_e/kT\right] - \delta = 0$

équation du deuxième degré en $\exp \mu_e/kT$ qui permet de calculer :

$$\exp \mu_e/kT = \frac{- 1 + \left[1 + (2\delta/N_c) \exp E_{b_1}/kT\right]^{1/2}}{\exp - E_{d_1}/kT} \tag{103}$$

La position du niveau de FERMI μ_e peut être déterminée à partir de cette relation dans les deux cas limites suivants :

- *si* $(2\delta/N_c) \exp E_{b_1}/kT \ll 1$, ce qui est vrai lorsque la *température est élevée ou* δ *faible*

$$\mu_e = E_i + kT \ln (\delta/N_c) \tag{104}$$

et d'après l'expression (77) on a $n = \delta$. Cette égalité correspond à l'ionisation totale des lacunes de soufre. Ce résultat est en accord avec celui que l'on obtient à partir de la constante d'équilibre $K_{b_1} = n[V_S^\circ]/[V_S^\times] = n^2/(\delta - n)$ lorsque $4\delta/K_{b_1} \ll 1$, inégalité identique à $(2\delta/N_c) \exp E_{b_1}/kT \ll 1$

- *si* $(2\delta/N_c)\ exp\ E_{b_1}/kT >> 1$, ce qui est vrai lorsque la *température est faible ou* δ *important*, (il faut remarquer que δ ne doit pas être trop élevée car il pourrait y avoir dégénérescence) :

$$\mu_e = (E_i + E_{d_1})/2 + (kT/2)\ \ln\ (2\delta/N_c) \qquad (105)$$

et d'après l'expression (77) on a :

$$n = (2\delta N_c)^{1/2}\ \exp - E_{b_1}/2kT \qquad (106)$$

Cette relation découle aussi de la constante d'équilibre $K_{b_1} = n^2/(\delta - n)$ lorsque $(4\delta/K_b) >> 1$. L'expression (106) présente l'avantage de pouvoir déterminer directement l'énergie d'ionisation à partir de la pente $E_{b_1}/2k$ de la droite $\log\ (n/T^{3/4}) = f(1/T)$ sans qu'il soit nécessaire de connaitre δ.

b) Le cristal ne comporte que des lacunes de soufre doublement ionisées $V_S^{\circ\circ}$

Ceci se produit lorsque les deux énergies d'ionisation E_{b_1} et E_{b_2} sont faibles et lorsqu'on peut négliger la concentration $[V_S^{\circ}]$ devant la concentration $[V_S^{\circ\circ}]$, l'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$n = 2\ [V_S^{\circ\circ}]$$

expression qui devient en tenant compte de (77), (94), (95) et de la nouvelle relation donnant δ

$$\delta = [V_S^{\times}] + [V_S^{\circ\circ}] \qquad (107)$$

$$N_c\ \exp\ (\mu_e - E_i)/kT = \frac{2\delta}{1 + \exp\ (2\mu_e - E_{d_1} - E_{d_2})/kT} \qquad (108)$$

Cette équation est du troisième degré en $\exp\ \mu_e/kT$ et sa résolution ne présente d'intérêt que dans les deux cas limites suivants :

- *Aux basses températures*, on a: $\exp\ (2\mu_e - E_{d_1} - E_{d_2})/kT >> 1$ l'équation (108) s'écrit alors :

$$N_c\ \exp\ (\mu_e - E_i)/kT = 2\delta\ \exp\ (E_{d_1} + E_{d_2} - 2\mu_e)/kT$$

soit $$\mu_e = (E_i + E_{d_1} + E_{d_2})/3 + (kT/3)\ \ln\ (2\delta/N_c) \qquad (109)$$

$$n = N_c^{2/3}(2\delta)^{1/3} \exp - (E_{b_1} + E_{b_2})/3kT \qquad (110)$$

Cette expression est en accord avec celle qui découle de l'application de la loi d'action des masses aux équilibres (VII et VIII) $\left[K_{b_1}K_{b_2} = n^3/(2\delta - n)\right]$ qui donne lorsque $n << \delta$:

$$n = (2\delta)^{1/3} (K_{b_1} K_{b_2})^{1/3}$$

la pente de la droite $\log (n/T) = f(1/T)$ permet de déterminer $(E_{b_1} + E_{b_2})$.

- *Aux températures élevées*, on a $1 >> \exp (2\mu_e - E_{d_1} - E_{d_2})/kT$ et l'équation $n = 2\left[V_S^{\circ\circ}\right]$ s'écrit d'après (108) :

$$N_c \exp (\mu_e - E_i)/kT = 2\delta$$

d'où $$\mu_e = E_i + kT \ln (2\delta/N_c)$$

et $$n = 2\delta \qquad (111)$$

on observe alors l'ionisation totale des lacunes de soufre.

c) *Le cristal comporte à la fois des lacunes de soufre V_S° et des lacunes de métal V_M' simplement ionisées*

Ce cas correspond à un cristal dont la déviation de stoechiométrie est faible et dont les énergies de double ionisation E_{b_2} et E_{a_2} sont importantes devant les énergies E_{b_1} et E_{a_1}. L'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$n + \left[V_M'\right] = p + \left[V_S^{\circ}\right] \qquad (112)$$

Les niveaux accepteurs V_M étant situés près de la bande de valence, sont de ce fait très en dessous du niveau de FERMI μ_e :par conséquent, même au voisinage immédiat de 0°K, ces niveaux accepteurs seront occupés par les électrons provenant des niveaux donneurs ; ils seront donc tous ionisés si par hypothèse $V_S > V_M$; on a donc $\left[V_M'\right] = \left[V_M\right]_t$. De plus, si la température n'est pas trop élevée, il est possible de négliger la conductibilité intrinsèque, l'équation (112) se réduit à

$$n + \left[V_M\right]_t = \left[V_S^{\circ}\right]$$

or $[V_S^\circ] = [V_S] - [V_S^\times]$ et compte tenu de (95) $[V_S^\circ] = \dfrac{[V_S]_t}{1 + (1/2)\exp(\mu_e - E_{d_1})/kT}$

d'où :

$$N_c \exp(\mu_e - E_i)/kT + [V_M]_t = \frac{[V_S]_t}{1 + (1/2)\exp(\mu_e - E_{d_1})/kT} \qquad (113)$$

La résolution de cette équation conduit à une expression de μ_e fort complexe qui n'a d'intérêt que dans le cas limite où le nombre d'électrons dans la bande de conduction est très inférieur à $[V_M]_t$ ce qui se produit aux basses températures. Dans ces conditions, l'équation (113) se réduit à :

$$[V_M]_t = \frac{[V_S]_t}{1 + (1/2)\exp(\mu_e - E_{d_1})/kT} \qquad (114)$$

soit
$$\mu_e = E_{d_1} + kT \ln \left[2\left([V_S]_t - [V_M]_t\right) / [V_M]_t\right] \qquad (115)$$

et
$$n = 2N_c \left[\left([V_S]_t - [V_M]_t\right) / [V_M]_t\right] \exp - E_{b_1}/kT \qquad (116)$$

d'où une détermination possible de l'énergie d'ionisation des donneurs à partir de la pente $\log (n/T^{3/2}) = f(1/T)$.

On peut aussi noter d'après l'équation (113) que lorsque $2\exp(E_{d_1} - \mu_e)/kT \gg 1$ cette équation se résume à

$$N_c \exp(\mu_e - E_i)/kT = [V_S]_t - [V_M]_t$$

d'où
$$\mu_e = E_i + kT \ln \left|[V_S]_t - [V_M]_t\right| / N_c \qquad (117)$$

et
$$n = [V_S]_t - [V_M]_t \qquad (118)$$

Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est alors constant et représente la déviation de stoechiométrie δ du cristal. Cette équation ne peut être valable que dans un domaine très restreint de température avant que n'intervienne la conductibilité intrinsèque.

Des résultats analogues peuvent être établis mais ne seront pas repris ici lorsque le cristal comporte en majorité des lacunes de métal simplement ou doublement ionisées.

Bibliographie

(1) J.S. ANDERSON - Proc. Roy. Soc. 1946, A 185, 69

(2) L.W. BARR et A.B. LIDIARD - Defects in ionic crystals p. 151 à 228
Physical Chemistry Vol X - Ed H. EYRING, D. HENDERSON et W. JOST, 1970

(3) J.S. BLAKEMORE - Semiconductor statistics - Pergamon Press, 1962

(4) R.F. BREBRICK - J. Solid State Chem. 1969, 1, 88

(5) R.H. FOWLER et E.A. GUGGENHEIM - Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, 1965

(6) E.A. GUGGENHEIM - Mixtures, Oxford Clarendon Press, 1952,p. 95

(7) N.B. HANNAY - Semiconductors - Reinhold publisching corporation, 1959

(8) J.H. HILDEBRAND et R.L. SCOTT - The solubility of non electrolytes. Reinhold publishing corporation New York 1950, p. 34

(9) A.F. IOFFE - Physics of semiconductors - Infosearch Ltd London 1960

(10) C. KITTEL - Introduction à la physique de l'état solide - Dunod 1958

(11) F.A. KRÖGER - The Chemistry of compound semiconductors, p. 229 à 259
Physical chemistry Vol X - Ed. H. EYRING, D. HENDERSON et W. JOST 1970

(12) F.A. KRÖGER - Chemistry of imperfect crystals, North Holland publisching Company 1964

(13) F.A. KRÖGER et H.J. VINK - Solid State Physics, Ed. F. SEITZ et D. TURNBULL Academic Press Inc. New York 1956, 3, 307

(14) J.J. LANDER - Survey of semiconductor chemistry p. 50 à 86
Semiconductors, Ed. N.B. HANNAY - Reinhold publisching corporation 1959

(15) G.G. LIBOWITZ - Nonstoechiometry in chemical compounds p. 216 à 252
Progress in solid state chemistry, Ed. H. REISS, Pergamon Press 2, 1965

G.G. LIBOWITZ - J. Appl. Phys. Suppl. 1962, 33, 399

G.G. LIBOWITZ et J.B. LIGHTSTONE - J. Phys. Chem. Solids 1967, 28, 1145

(16) J.B. LIGHSTONE et G.G. LIBOWITZ - J. Phys. Chem. Solids 1969, 30, 1025

(17) J. Mc DOUGALL et E.C. STONER - Phil. Trans. 1938, A 237, 476

(18) C.E. MESSER - USAEC Report NYO 3912, 1952 et NYO 3914, 1954

(19) I. PRIGOGINE - The molecular theory of solutions, North Holland publisching company 1957

(20) E.H. PUTLEY - The Hall Effect and Related Phenomena - London Butterworths 1960

(21) A.J. ROSENBERG - J. Chem. Phys. 1960, 33, 665

(22) M. RODOT - Les Matériaux semiconducteurs - Dunod Paris 1965

(23) G.S. RUSHBROOKE - Introduction to statistical Mechanics - Oxford Clarendon Press 1967

(24) W. SCHOCKLEY - Electrons and holes in semiconductors D. Van Nostrand Company 1963

(25) J.P. SUCHET - Chimie Physique des semiconducteurs - Dunod Paris 1962

(26) A.H. WILSON - The theory of metals - Cambridge University Press 1965

DEUXIEME PARTIE

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

APPAREILLAGE

Le coefficient de Hall R et la résistivité ρ d'échantillons parallélépipédiques sont déduits des relations bien connues :

$$R = \frac{V_H \, b}{I \, B} \, 10^6 \quad , \qquad \rho = \frac{V_r}{I} \cdot \frac{a \cdot b}{\ell} \, 10^{-2}$$

R en $cm^3 \, C^{-1}$	ρ en Ω.cm
V_H tension de Hall en volts	V_r tension en volts entre les sondes de résistivité r_1 et r_2
I Intensité du courant primaire en Ampères	a largeur de l'échantillon en mètres
B Intensité du champ magnétique en Weber m^{-2}	ℓ distance en mètres entre les sondes de résistivité
b épaisseur de l'échantillon en mètres dans le sens de l'induction B	

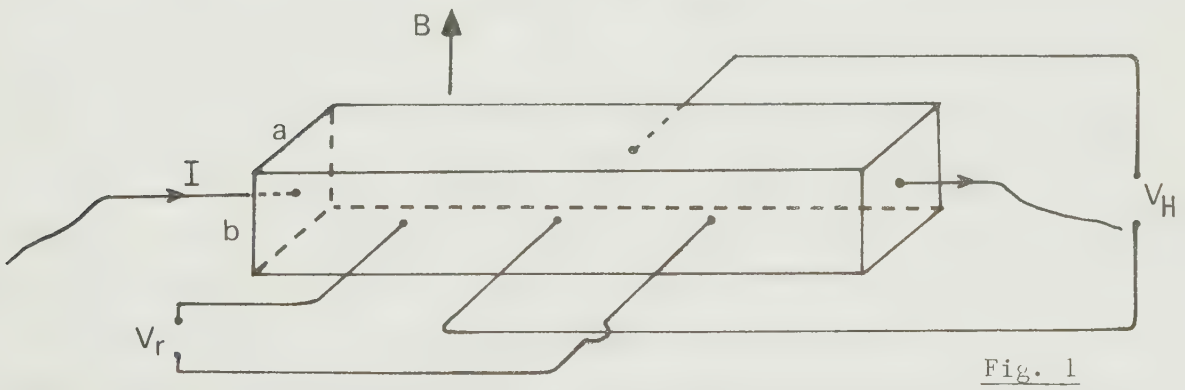


Fig. 1

I - L'ELECTRO-AIMANT : MESURE DE L'INDUCTION B

On utilise un électro-aimant "Harwey-Wells", modèle L-76V, 7 pouces avec une alimentation stabilisée modèle HSR-1050 B. Le champ magnétique dont l'uniformité est de l'ordre de 1% dans un cercle de diamè-

tre 10 cm concentrique des pièces polaires, peut atteindre la valeur de 1 Wb m^{-2} pour une intensité de 50 ampères et dans un entrefer de 3,75 cm. La mesure de l'intensité du champ magnétique est faite avec une sonde de Hall "Siemens" modèle FC 32 dont l'étalonnage a été effectué à l'aide d'un gaussmètre à résonance magnétique nucléaire "Alpha Scientific Labs", modèle AL 67 : l'utilisation de cette sonde a été préférée à celle du gaussmètre pour des raisons de commodité d'emploi. Les valeurs les plus fréquemment utilisées de l'induction magnétique sont (0,46 ± 0,01) Wb.m^{-2} et (0,58 ± 0,01) Wb.m^{-2}.

II - LES CIRCUITS DE MESURE : MESURE DE L'INTENSITE DU COURANT PRIMAIRE I ET DES TENSIONS V_H ET V_r

Deux types de circuit de mesure qui se différencient principalement par la nature du courant primaire ont été étudiés.

a) Montage potentiométrique à courant primaire continu

L'appareil utilisé est un potentiomètre de précision "AOIP", type P_{12} permettant d'apprécier une différence de potentiel de 1 µV. Il est muni d'un galvanomètre "SEFRAM", type Vérivac dont la sensibilité est $1{,}1.10^{-9}$ A/mm.

Le schéma du circuit de mesure est donné par la figure 2.

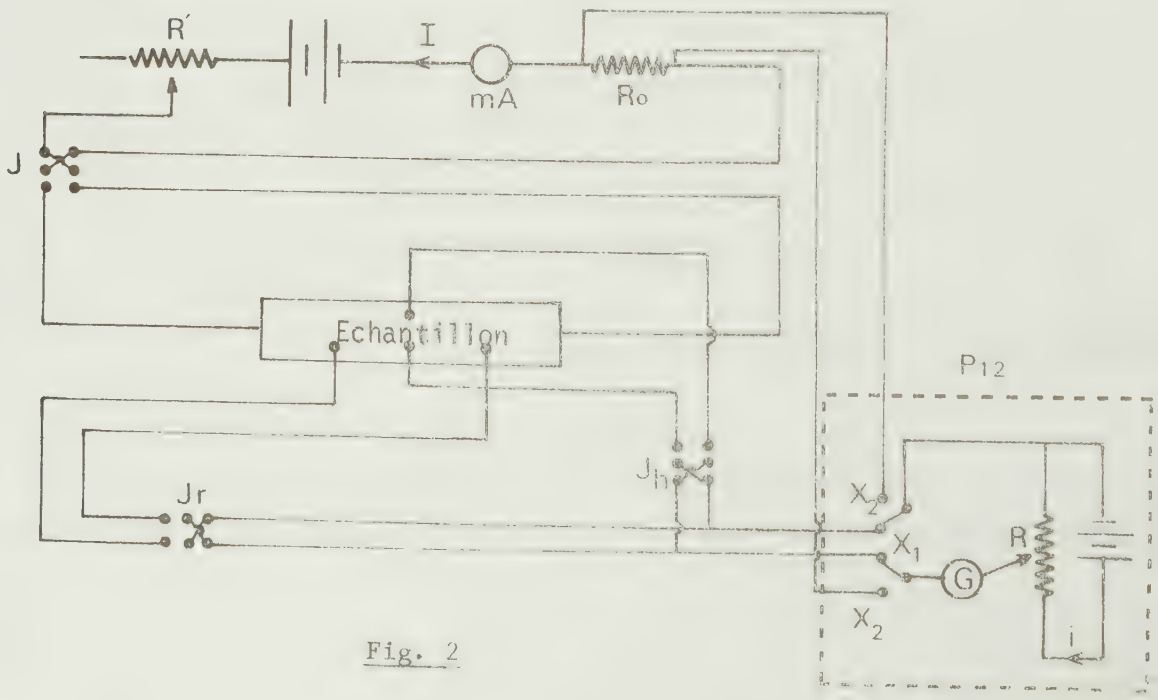


Fig. 2

Le courant primaire circulant dans l'échantillon est fourni par deux batteries d'accumulateurs en parallèle délivrant une force électromotrice de 12 volts. L'intensité de ce courant est connue par la mesure de la différence de potentiel aux bornes de la résistance étalon $R_o = 1\ \Omega$ ou par simple lecture, sur le milliampèremètre de précision monté en série avec l'échantillon et le rhéostat R'. L'inverseur J permet d'inverser le sens du courant dans l'échantillon et les inverseurs J_r et J_H couplés à J ont pour but de conserver les mêmes polarités aux bornes d'entrée du P_{12} quel que soit le sens du courant.

La mesure de la tension de Hall représente la moyenne de quatre mesures effectuées avec des sens opposés du courant et de l'induction magnétique. Cette façon de procéder permet d'éliminer des effets galvano et thermomagnétiques (effet NERNST, effet RIGHI-LEDUC, effet de magnétorésistance) mais n'élimine pas l'effet ETTINGSHAUSEN (7).

La mesure de la tension de Hall est rendue quelquefois difficile par la résistance élevée de certains échantillons qui est responsable de l'existence d'une différence de potentiel importante V_o entre les sondes de Hall en l'absence d'induction magnétique. Cette différence de potentiel appelée composante homopolaire ohmique, est due à l'impossibilité technique de placer les sondes de Hall sur la même équipotentielle. Il est alors nécessaire de réduire ou d'annuler cette composante à l'aide de montages appropriés (7) pour permettre une mesure correcte de la tension de Hall.

b) Montage à courant primaire alternatif sinusoïdal

Ce montage a été mis au point récemment par BONNECAZE (4) dans le cadre de l'étude du sulfure d'argent. Le circuit électrique comprend un générateur basses fréquences "Wavetek", modèle 112 fournissant un courant alternatif sinusoïdal et un détecteur amplificateur "P.A.R." modèle HR_8 (Lock in amplifier) utilisant le principe de la détection synchrone L'annulation de la composante homopolaire ohmique est obtenue grâce à un circuit de condensateurs variables à lames d'air montés en parallèle sur un potentiomètre branché entre les sondes de résistivité. La mesure de l'intensité du courant est effectuée en prélevant une différence de potentiel aux bornes d'une résistance de 1Ω en série avec l'échantillon. La détermination de la résistivité et du coefficient de Hall est déduite des mesures

des tensions correspondantes V_r et V_H. Les performances de cet appareil sont très bonnes tant que l'on demeure dans le domaine des faibles résistances des échantillons (< 1kΩ).

La mesure de la tension de Hall représente ici la moyenne de deux mesures correspondant aux deux sens opposés de l'induction magnétique.

Ce montage présente l'avantage d'éliminer automatiquement les effets NERNST et RIGHI-LEDUC grâce à l'inversion périodique du courant; de plus, la fréquence de 30 H_z choisie permet d'éliminer l'effet ETTINGSHAUSEN qui n'a pas alors le temps de s'établir (13).

III - LE PORTE ECHANTILLON

Le porte échantillon conçu par GROMB (11) pour l'étude des pyrocarbones a été utilisé au début pour travailler à température ambiante et aux basses températures. Très rapidement, nous avons été amené à réaliser un nouveau porte échantillon de façon à pouvoir travailler à des températures élevées. Ce porte échantillon a été réalisé en quartz, excellent isolant électrique dont le coefficient de dilatation est pratiquement nul et qui permet de travailler jusqu'à 1000°C.

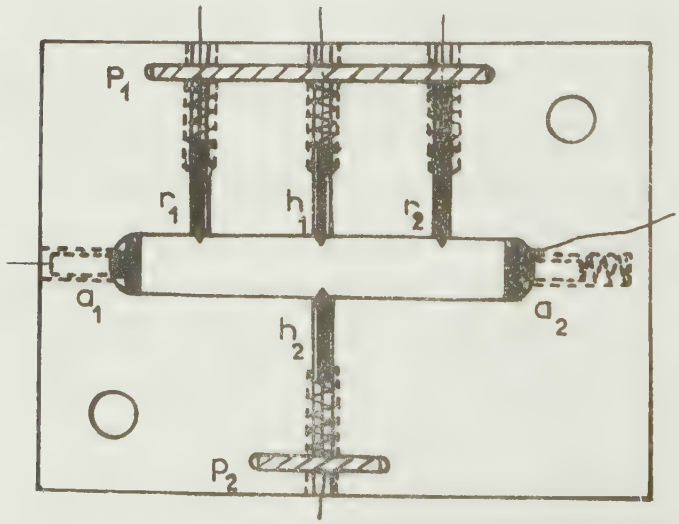


Fig. 3

C'est un parallélépipède usiné suivant le schéma de la figure 3. L'échantillon à étudier est introduit dans la cavité centrale et serré entre les deux contacts de courant en molybdène a_1 et a_2 à l'aide d'un ressort de rappel en tungstène. Les contacts de Hall h_1 et h_2 et de résistivité r_1 et r_2 sont de petits parallélépipèdes en tungstène soigneusement biseautés à une extrêmité et également appliqués sur l'échantillon au moyen de ressorts de rappel s'appuyant sur deux plaquettes en quartz p_1 et p_2 introduites dans deux rainures. Le porte échantillon est fixé sur un support en quartz comportant des rainures qui servent de guide aux fils de courant, de Hall et de résistivité, réalisés en platine. Le bloc chauffant autour duquel est bobinée une gaine "thermocoax 1N.Ac.15" est placé dans une enceinte permettant de travailler sous atmosphère de gaz inerte. L'enceinte est composée de deux parties de verre pyrex s'assemblant au moyen d'un rodage plat. La partie inférieure destinée à recevoir le bloc chauffant a la forme d'une cavité parallélépipédique surmontée d'un épaulement cylindrique se terminant sur le rodage plat. Deux passages en tungstène sont pratiqués dans cette partie, ils servent à raccorder la gaine chauffante au circuit de chauffage extérieur. La partie supérieure est un cylindre creux se terminant à une extrémité sur le rodage plat et à l'autre sur un rodage conique dont la partie mâle comporte un épaulement où sont pratiqués des passages en tungstène servant de raccordement aux fils de mesure. Cette partie comporte aussi un robinet à trois voies permettant de placer le porte échantillon sous atmosphère de gaz inerte et le passage des thermo-couples de régulation et de mesure dont l'étanchéité est assurée par presse étoupe. La figure 4 donne une vue d'ensemble de ce porte échantillon.

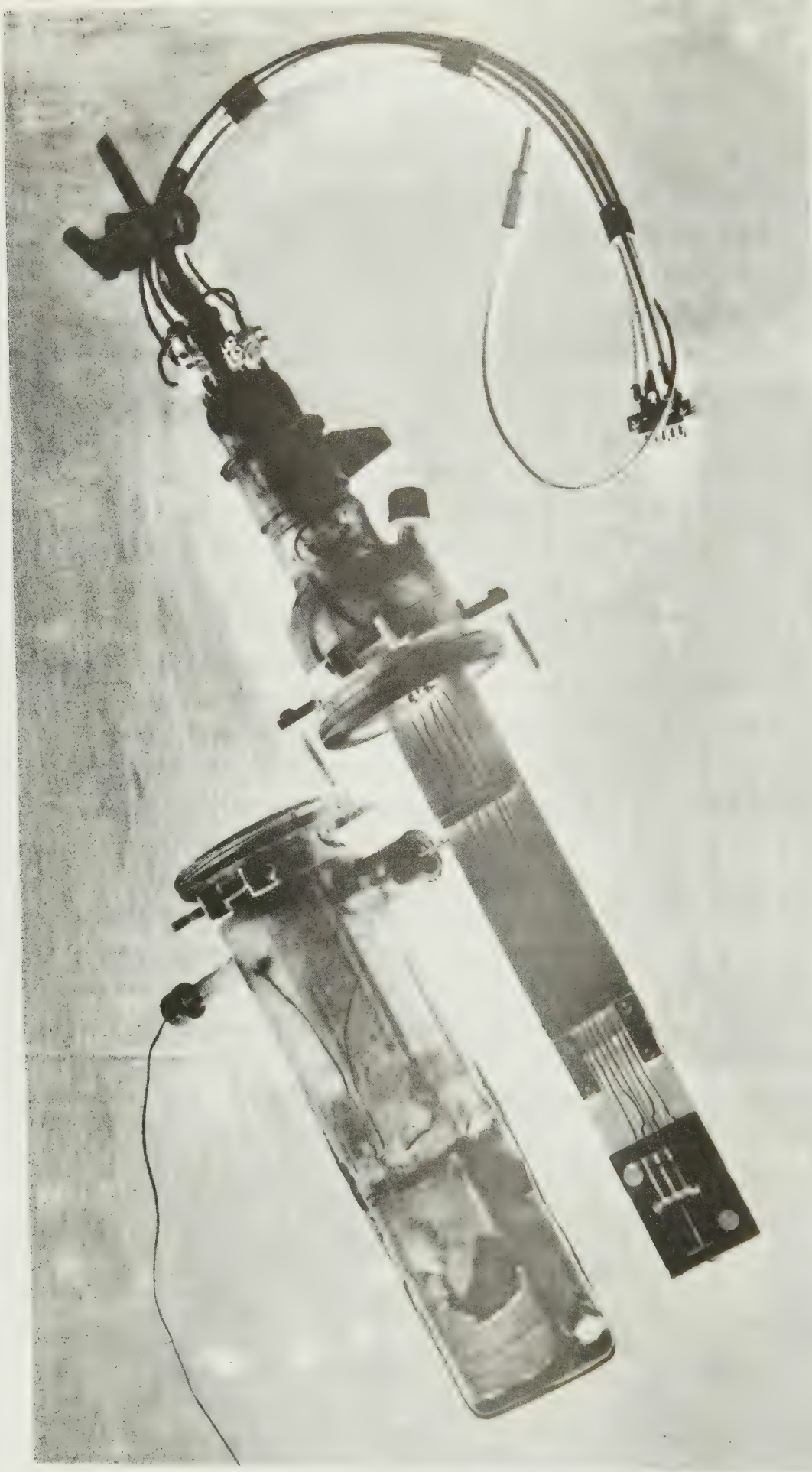


Fig. 4 - Cellule d'effet Hall et de résistivité utilisée aux températures élevées

IV - TECHNIQUE DE MESURE - REPRODUCTIBILITE ET PRECISION

Ne connaissant pas a priori l'ordre de grandeur de l'effet ETTINGSHAUSEN dans le cas des sulfures de plomb et d'étain, nous avons tout d'abord comparé les valeurs du coefficient de Hall de quelques échantillons déterminées à partir des montages à courant continu et à courant alternatif. La différence observée est voisine de 3%, ce qui montre que l'effet ETTINGSHAUSEN est pratiquement négligeable. La plupart des mesures ont été faites à l'aide du montage à courant continu. Ce choix nous a été dicté pour des raisons de commodité d'emploi et par le fait que ses performances bien qu'un peu moins bonnes que celles du montage à courant alternatif en ce qui concerne les échantillons très peu résistants lui sont cependant supérieures dans le cas des échantillons assez résistants.

Après avoir introduit l'échantillon dans le porte-échantillon et après que le courant ait été établi, quelques temps d'attente avant le début des mesures sont nécessaires pour permettre une stabilisation du courant qui est d'ailleurs assez lente pour les échantillons les plus résistants. En l'absence d'induction magnétique, la composante homopolaire ohmique est la plupart du temps assez faible pour permettre une mesure directe de la tension de Hall sans utiliser un des montages d'annulation.

La reproductibilité du coefficient de Hall et de la résistivité a été testée pour différents échantillons de même densité, préparés dans les mêmes conditions en fonction de certains paramètres tels que l'épaisseur des échantillons et les intensités du courant et de l'induction magnétique. On obtient ainsi des mesures reproductibles à mieux de 4%. D'autre part, l'erreur systématique due à l'appareillage est nettement inférieure à 1%. En effet, compte tenu des appareils utilisés, la différence de potentiel mesurée entre les sondes de Hall ou de résistivité peut être connue à 0,5 µV près, l'induction magnétique à 0,01 $Wb.m^{-2}$ près, les cotes de l'échantillon à 0,05 mm près tandis que l'incertitude commise sur la mesure de l'intensité du courant est négligeable. L'erreur principale commise dépend essentiellement de la résistance des échantillons. Ainsi, compte tenu de la reproductibilité des mesures et des différentes sources d'erreurs dues aux appareils, la précision relative des mesures peut être très bonne (inférieure à 4%) dans le cas des échantillons de sulfure de plomb très peu résistants, elle peut atteindre au contraire 10% dans le cas des échantillons de sulfure d'étain fortement résistants.

CHAPITRE II

PREPARATION DES ECHANTILLONS

Comme les propriétés électroniques sont très sensibles à la présence d'impuretés, nous nous sommes efforcés de travailler avec des produits de haute pureté et sous atmosphère de gaz inerte pour éviter notamment l'adsorption d'oxygène dont l'influence sur les propriétés du sulfure de plomb par exemple, est notable (8).

I - PREPARATION DES SULFURES DE PLOMB ET D'ETAIN PURS ET DOPES

Les sulfures de plomb et d'étain sont préparés par union directe des éléments très purs. Le plomb et l'étain sont des produits "Koch Light" d'une pureté égale à 99,9999%, le soufre est un produit "Johnson Mattey" dont la pureté est de 99,9998%. Afin d'éliminer l'oxygène adsorbé, les métaux sont chauffés à 900°C dans une nacelle en quartz sous courant d'hydrogène. Les éléments sont ensuite placés en quantités stoechiométriques dans un tube en quartz de qualité sécurité préalablement nettoyé à l'acide nitrique dilué et chaud puis dégazé à 1000°C. Le tube est scellé sous atmosphère raréfiée d'argon et introduit dans un four "Adamel" porté à 450°C environ. Cette température est maintenue constante pendant un à deux jours de façon à ce que la réaction entre le métal et le soufre soit totale. La température du four est ensuite élevée progressivement jusqu'à l'obtention de la fusion des sulfures. La méthode de LAWSON (10) dite de l'Y, plus raffinée que la précédente, a été aussi utilisée quelquefois.

Les sulfures dopés ont été préparés en introduisant dans un tube en vycor les sulfures purs pulvérulents et les quantités désirées d'éléments dopants finement divisés. Le tube scellé sous atmosphère raréfiée d'argon est porté à 650°C, environ pendant une dizaine de jours après être vigoureusement agité avant et pendant le recuit.

II - OBTENTION DES ECHANTILLONS

Les sulfures purs et dopés précédemment obtenus sont broyés électriquement dans un mortier en agate puis tamisés de manière à obtenir une poudre dont tous les grains ont un diamètre inférieur à 60 µ : ces opérations sont réalisées sous atmosphère d'azote dans une boite à gants. La poudre est introduite et comprimée sous vide dans la cavité d'une presse Weber. Les échantillons de PbS sont obtenus directement à l'état de petits parallélépipèdes tandis que les échantillons de SnS se clivant suivant un plan diagonal lorsque la pression appliquée est supprimée ou lors du démoulage, sont obtenus à l'état de disques dans lesquels sont découpés deux petits parallélépipèdes.

III - CONTROLE DE LA NON STOECHIOMETRIE : RETRAITEMENTS SOUS PRESSION DE SOUFRE CONTROLEE

Les méthodes de préparation décrites précédemment ne permettent pas de contrôler la composition exacte des sulfures et seul un retraitement à haute température sous pression de soufre contrôlée permet la variation prévisible et reproductible de la non stoechiométrie. Deux techniques de retraitements ont été utilisées.

a) Technique de BREBRICK et SCANLON

Cette technique utilise la régulation de la pression d'un élément entrant dans la constitution d'un composé pour contrôler sa composition. Ce dispositif employé par ROGENER (16) pour KCl+K a été appliqué au sulfure de plomb par BREBRICK et SCANLON (6).

L'appareil de retraitement représenté sur la figure 5 est constitué d'un tube en vycor où sont placés à une extrêmité les échantillons de sulfure à retraiter, à l'autre extrêmité le soufre. La partie "échantillons" est placée dans un four porté à la température de retraitement désirée (toujours supérieure à 550°C) tandis que celle contenant le soufre est placée dans un cylindre creux en aluminium enrobé d'une résistance chauffante dont

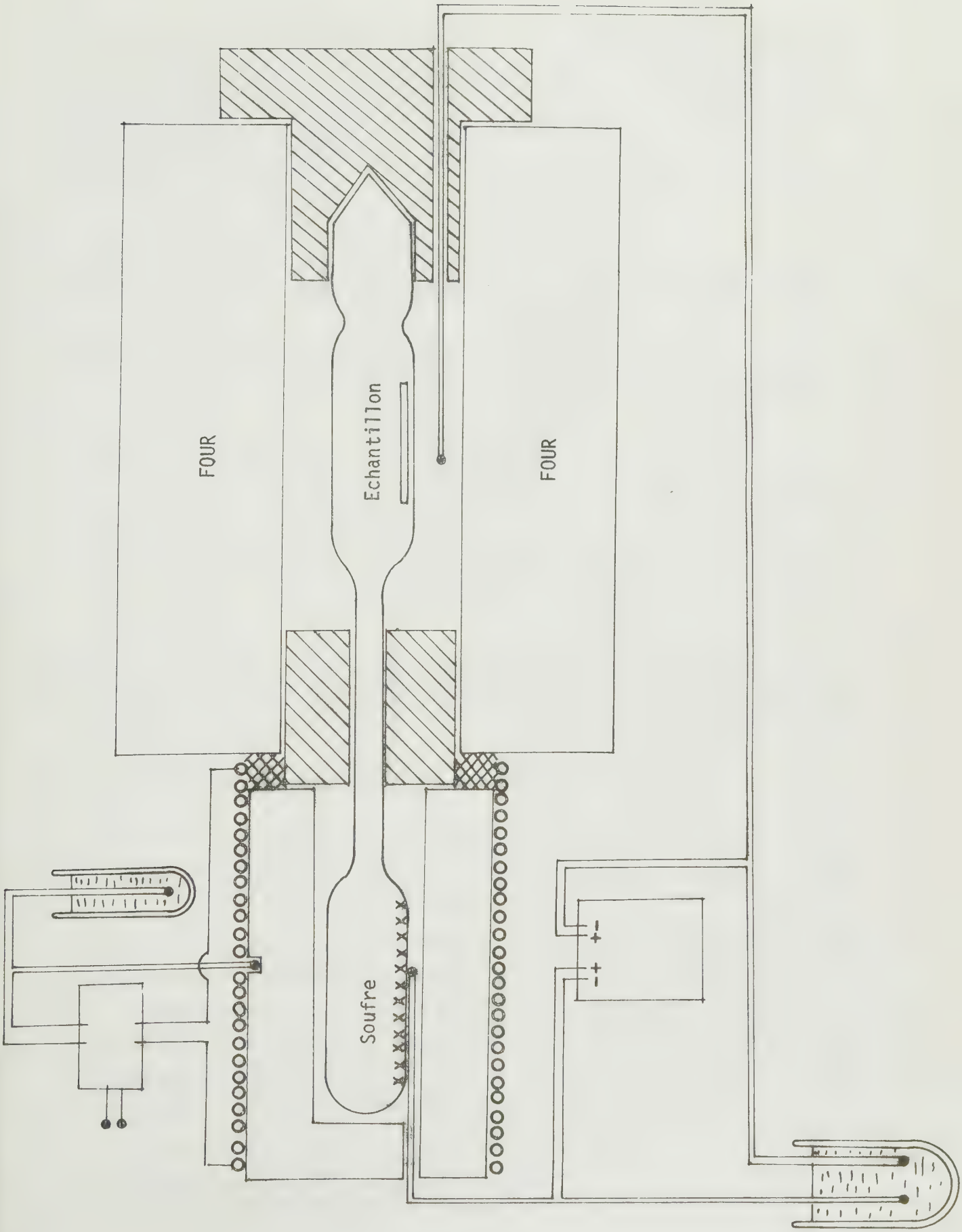


Fig. 5

la température est maintenue constante (précision ± 0,5°C) à l'aide d'un appareil de régulation automatique. Des dispositions d'isolation ont été prises de façon à ce que la température du réservoir de soufre T_{S_2} soit la température la plus basse du tube. A ce moment, la pression de soufre dans le tube correspond à la tension de vapeur du soufre à la température T_{S_2} : cette pression a été calculée (15) à l'aide des relations :

$\log p = 11{,}664 - 5166/T$ (p en torr et T en °K)
valable dans l'intervalle de température 20, 80°C

$\log p = 11{,}364 - 5082/T$ (p en torr et T en °K)
valable dans l'intervalle de température 90, 120°C

$\log p = 6{,}04892 - 4087{,}8/T$ (p en atm et T en °K)
valable dans l'intervalle de température 100, 300°C

$\log p = 4{,}57579 - 3288{,}5/T$ (p en atm et T en °K)
valable dans l'intervalle de température 300, 1000°C

Ces relations représentent bien dans ces différents intervalles de température les résultats de FOURETIER (9), de NEWMAN (14) et de WEST et MENZIES (17).

b) Technique d'ALBERS ou de BREBRICK et ALLGAIER

Telle qu'elle est utilisée ici*, elle est plus restrictive que la technique précédente puisqu'elle permet seulement de fixer la composition des échantillons sur les bordures du domaine d'existence sans qu'il soit nécessaire de connaître la pression partielle en soufre à l'équilibre. Cette technique mise au point par BREBRICK et ALLGAIER (5) pour l'étude du tellurure de plomb a été appliquée au sulfure d'étain par ALBERS et VINK (3) La cellule utilisée est représentée par la figure 6 : elle est constituée de deux cylindres en vycor A et B de diamètres différents emboités et soudés suivant ab. L'espace compris entre ces deux cylindres est garni du

* Cette technique peut aussi être utilisée pour la préparation de cristaux dont la composition correspond à l'intérieur du domaine d'existence (1).

mélange SnS+Sn par exemple pour atteindre la bordure riche en étain du domaine d'existence du sulfure d'étain ; la quantité du mélange est en grand excès par rapport à la masse de l'échantillon à retraiter de façon à jouer le rôle de tampon.

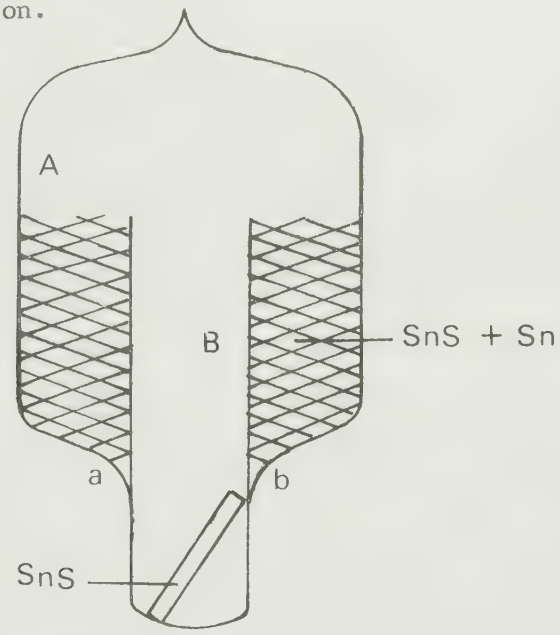


Fig. 6

La cellule est scellée sous atmosphère raréfiée d'argon et introduite dans un four porté à la température de retraitement désirée. On doit remarquer que cette technique ne fait intervenir qu'une seule température, la température de retraitement.

IV - TECHNIQUE DE LA TREMPE

Pour que les propriétés électroniques des échantillons aient une signification physique, elles doivent être déterminées dans les conditions mêmes d'équilibre ou de préparation. Toutefois, les mesures de tension de Hall et de résistivité sous pression de soufre et à hautes températures sont techniquement très difficiles à réaliser. Pour pallier cette difficulté, on a recours à la technique de la trempe. Après une durée de retraitement de trois jours environ, temps nécessaire pour que les échantillons atteignent leur composition d'équilibre, ceux-ci sont rapidement trempés à 0°C. Pour être efficace, la trempe doit être rapide : elle fait intervenir

un temps critique de refroidissement donné par $\tau_c \simeq C_p \frac{d^2}{3\chi}$ (2) où C_p représente la capacité calorifique de l'échantillon par cm^3 ; d sa plus petite dimension en cm et χ sa conductibilité thermique en $cal.cm^{-1}.sec^{-1}.K^{-1}$. L'efficacité de la trempe se traduit par le gel des imperfections atomiques et le coefficient de Hall déterminé à 20°C sur un échantillon trempé a une signification puisqu'il correspond alors à la composition d'équilibre. Néanmoins, pour déterminer cette composition, il faut tenir compte de la recombinaison possible des électrons et trous car, à leur égard, la trempe n'est pas efficace étant donné leurs mouvements très rapides dans le réseau : il est alors nécessaire de connaître l'énergie d'ionisation des imperfections atomiques.Il faut noter que l'efficacité de la trempe n'est pas seulement fonction du temps critique de refroidissement pour porter l'échantillon de sa température d'équilibre à 0°C ; elle dépend également d'autres paramètres directement liés à la nature des imperfections atomiques et aussi à leur concentration qui est susceptible, dans quelques cas, de provoquer des associations. Le problème est alors fort complexe et ne peut être résolu que grâce à des renseignements nouveaux déduits d'autres techniques expérimentales telles que celle de la diffusion.

Bibl. p. II-22

CHAPITRE III

PROPRIETES ELECTRONIQUES DES ECHANTILLONS DE SULFURE DE PLOMB ET D'ETAIN EN FONCTION DE LEUR DENSITE

Avant d'entamer l'étude des propriétés électroniques en fonction de la composition et de la température, il est nécessaire de connaître les variations de ces mêmes propriétés en fonction de la densité qui est une variable secondaire liée à la nature frittée des échantillons et dont la valeur exacte ne peut être fixée a priori par la technique de compression de la poudre. Dans ce but, nous avons retraité à l'équilibre par la méthode de BREBRICK et SCANLON, et à une même température et sous une même pression de soufre plusieurs échantillons de sulfure de densité différente. Les propriétés électroniques des échantillons qui ont alors la même composition ont été déterminées à température ambiante après trempe. La densité de l'échantillon est obtenue à partir de la relation d = m/V où m représente la masse de l'échantillon déterminée à 1/10 mg près et V son volume connu à partir des cotes du parallélépipède à 1/50 mm près.

I - ETUDE DU SULFURE DE PLOMB

Le sulfure de plomb existant soit avec un excès de plomb (semiconducteur de type n) soit avec un excès de soufre (semiconducteur de type p), nous étudierons donc les variations des propriétés électroniques avec la densité des échantillons dans les deux cas.

a) Sulfure de plomb de type n

La température de retraitement utilisée est T = (568±3)°C, la température du réservoir de soufre T_{S_2} = (87±1)°C. Les figures 1a, 2a et 3a

représentent respectivement les variations du coefficient de Hall négatif, de la résistivité et de la mobilité de Hall définie par $\mu_H = R/\rho$ en fonction de la densité des échantillons.

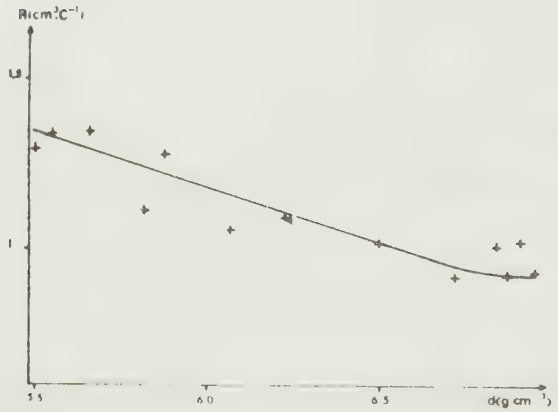


Fig. 1a - Variations du coefficient de Hall en fonction de la densité des échantillons

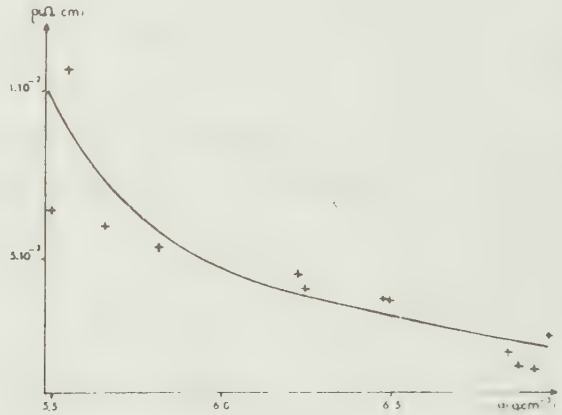


Fig. 2a - Variations de la résistivité en fonction de la densité des échantillons

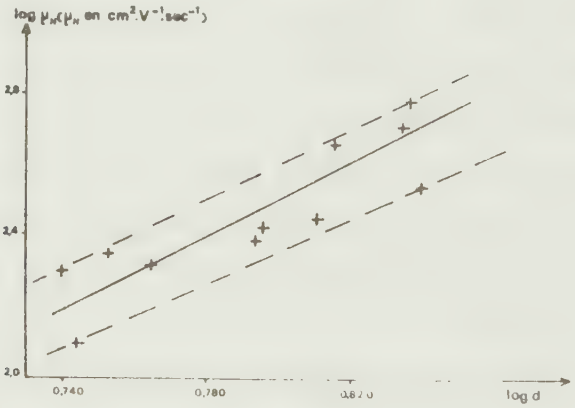


Fig. 3a - Variations de log μ_H en fonction de log d

b) Sulfure de plomb de type p

La température de retraitement est T = (552±2)°C, la température du réservoir de soufre T_{S_2} = (168±2)°C. Les figures 1b, 2b et 3b représentent respectivement les variations du coefficient de Hall positif, de la résistivité et de la mobilité de Hall en fonction de la densité des échantillons.

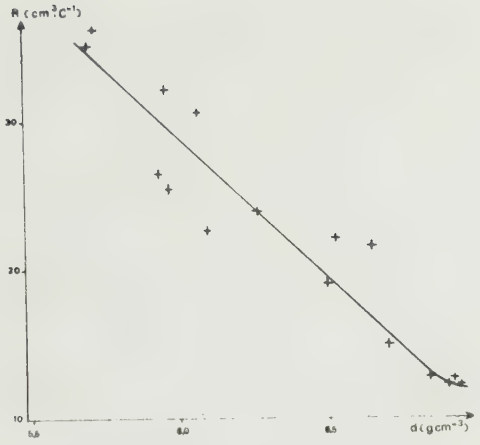


Fig. 1b - Variations du coefficient de Hall en fonction de la densité des échantillons

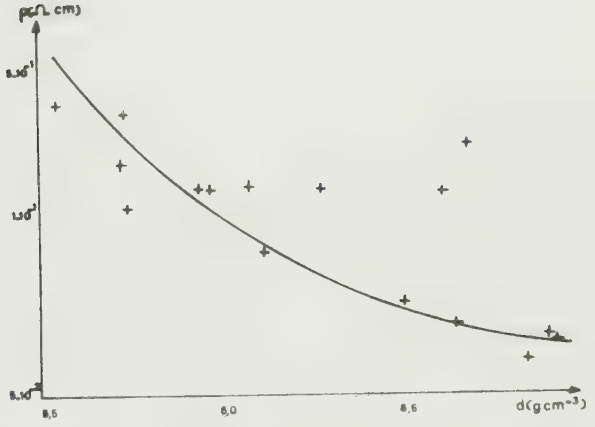


Fig. 2b - Variations de la résistivité en fonction de la densité des échantillons

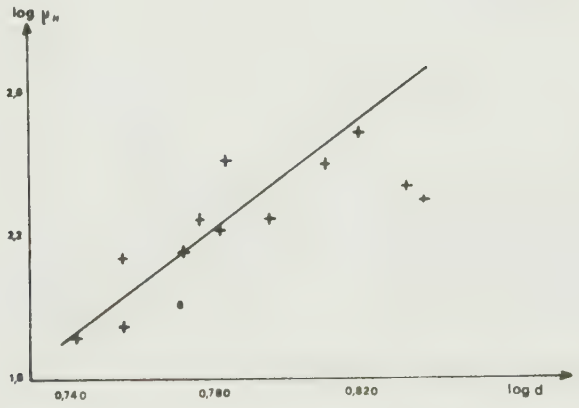


Fig. 3b - Variations de log μ_H en fonction de log d

c) *Discussion*

L'examen des figures 1a et 1b montre que le coefficient de Hall des échantillons de sulfure de plomb de type n ou de type p décroît linéairement lorsque la densité de l'échantillon augmente. Cette décroissance semble d'autant plus rapide que la composition du sulfure est proche

de la stoechiométrie : en effet, la pente de la droite de la figure 1b qui correspond à une composition du sulfure de plomb proche de la stoechiométrie est environ trois fois supérieure à celle de la droite de la figure 1a qui correspond à un sulfure dont l'écart à la stoechiométrie est important. La composition exacte du sulfure de plomb étudié sera déterminée à partir de la valeur du coefficient de Hall obtenue par extrapolation de la courbe $R = f(d)$ à la densité du monocristal $d_r = 7,5\ g.cm^{-3}$. On doit cependant remarquer que les valeurs de R obtenues pour les plus fortes densités sont assez voisines et les courbes $R = f(d)$ semblent alors admettre un palier : la précision avec laquelle sont connues ces valeurs est en effet bien supérieure à celle qui caractérise les valeurs correspondant aux faibles densités de sorte qu'on ne peut considérer ces points comme une simple dispersion autour de la droite tracée. Etant donné qu'il est impossible de fabriquer des échantillons frittés dont la densité est supérieure à $7\ g.cm^{-3}$, on ne peut confirmer de façon certaine l'existence d'un tel palier aux fortes densités, en particulier dans le cas de la figure 1b. Par la suite, l'étude des propriétés électroniques du sulfure de plomb sera faite en utilisant des échantillons de densité élevée ($7\ g.cm^{-3}$), et la composition du sulfure sera déterminée directement à partir du coefficient de Hall obtenu. Cette façon de procéder est certainement la meilleure car elle ne peut entraîner que de légers écarts avec la composition exacte du sulfure seulement dans le cas où la composition est proche de la stoechiométrie et où la variation $R = f(d)$ serait linéaire jusqu'à la densité $d_r = 7,5\ g.cm^{-3}$.

L'examen des figures 2a et 2b montre que la résistivité des échantillons décroît lorsque la densité augmente : cette décroîssance est assez rapide dans la région des faibles densités tandis que dans la région des densités les plus élevées, la résistivité est presque constante. On constate donc que l'extrapolation de la courbe à la densité du monocristal n'entraîne pratiquement pas de correction de résistivité.

Les figures 3a et 3b qui représentent les variations $\log \mu_H = f(\log d)$ semblent montrer, compte tenu de la dispersion importante, que la mobilité de Hall varie avec la densité dans presque tout l'intervalle étudié suivant la loi $\mu_H = k\ d^n$ avec $n \approx 6$ dans le cas du sulfure de type n et $n \approx 7,5$ dans le cas du sulfure de type p.

II - ETUDE DU SULFURE D'ETAIN SnS*

Le sulfure d'étain SnS qui n'existe qu'avec un excès de soufre est un semiconducteur de type p. Les variations des propriétés électroniques avec la densité des échantillons ont été étudiées pour deux compositions différentes correspondant respectivement aux couples de valeurs T_{S_2} = 20°C, T = 350°C et T_{S_2} = 69°C, T = 420°C. Les figures 4,5 et 6 représentent les variations du coefficient de Hall positif, de la résistivité et de la mobilité de Hall en fonction de la densité des échantillons.

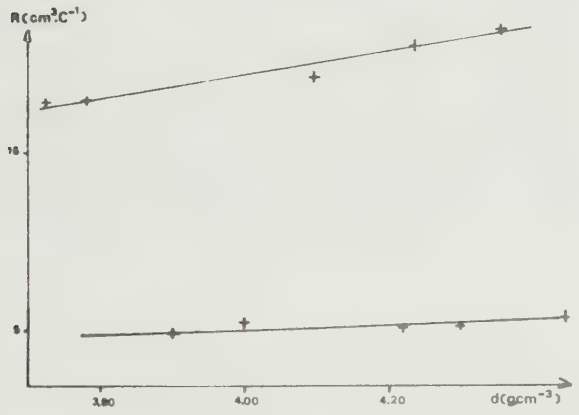


Fig. 4 - Variations du coefficient de Hall en fonction de la densité des échantillons

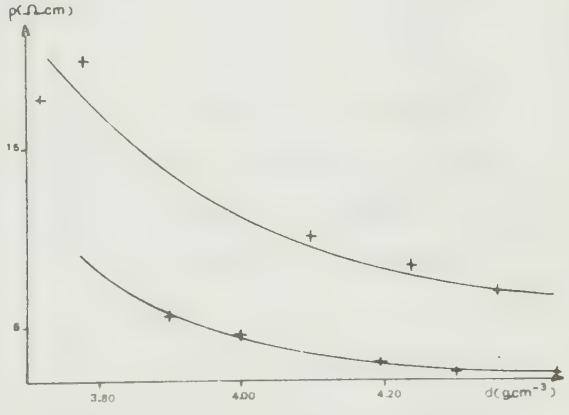


Fig. 5 - Variations de la résistivité en fonction de la densité des échantillons

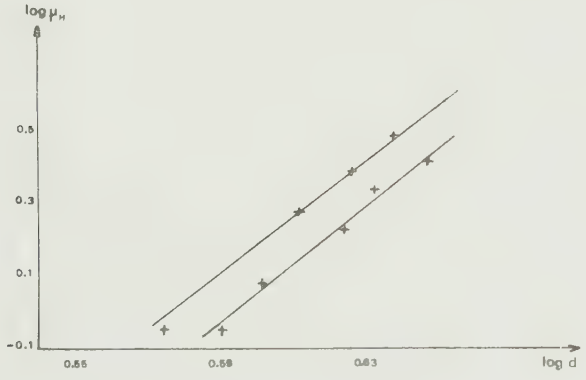


Fig. 6 - Variations de log μ_H en fonction de log d

---

* Ce paragraphe a fait l'objet d'une partie de publication (12).

Il convient de remarquer tout d'abord l'analogie entre les variations des propriétés électroniques avec la densité des échantillons rapportées sur les figures 4, 5 et 6 et les variations correspondantes observées dans le cas du sulfure de plomb de type n ou de type p (figures 1, 2 et 3). Ainsi, l'examen de la figure 4 montre que, pour les deux compositions étudiées, le coefficient de Hall des échantillons de SnS décroît linéairement lorsque la densité augmente, et cette décroissance est d'autant plus rapide que la composition du sulfure est proche de la stoechiométrie : toutefois, dans la région des densités les plus élevées, il ne semble pas exister de palier comme dans le cas du sulfure de plomb. L'extrapolation des deux droites à la densité du monocristal $d_r = 5{,}08\ g.cm^{-3}$ donne respectivement pour valeurs du coefficient de Hall $R_r = 6{,}3\ cm^3.C^{-1}$ et $R_r = 26{,}5\ cm^3.C^{-1}$. On constate donc que la différence entre les valeurs du coefficient de Hall rapportées à la densité du monocristal et celles déterminées aux fortes densités est faible ; on pourra donc négliger en première approximation toute correction en travaillant sur des échantillons de densité élevée voisine de $4{,}5\ g.cm^{-3}$.

D'après la courbe de la figure 6 qui représente les variations $\log \mu_H = f(\log d)$, on constate, comme dans le cas du sulfure de plomb, que la mobilité de Hall croît lorsque la densité augmente suivant la loi $\mu_H = k\ d^8$, loi valable pour les deux compositions étudiées.

Conclusions

L'étude du coefficient de Hall en fonction de la densité d'échantillons frittés et retraités sous pression de soufre contrôlée, montre que les valeurs obtenues avec des échantillons de forte densité sont caractéristiques du composé puisque très voisines de celles relatives aux monocristaux retraités dans des conditions identiques. En effet, le coefficient de Hall décroît quand la densité de l'échantillon augmente mais cette décroissance est très faible pour les fortes déviations de stoechiométrie. En ce qui concerne les faibles déviations de stoechiométrie, l'erreur commise en n'extrapolant pas la courbe à la densité du monocristal est à peine supérieure à la précision des mesures.

La mobilité de Hall a été étudiée en fonction de la densité et a permis de mettre en évidence, quel que soit le type de conductibilité, une loi de variation : $\mu_H = k\, d^n$ avec $n \approx 7$. Ce résultat, valable à la fois pour le sulfure de plomb et pour le sulfure d'étain, est assez remarquable; il doit être confirmé par l'étude d'autres sulfures de structure cristalline différente.

Bibliographie

(1) W. ALBERS - J. Chem. Phys. 1965, 43, 4401

(2) W. ALBERS, C. HAAS et H.J. VINK - Philips Res. Rep. 1963, 18, 372

(3) W. ALBERS et H.J. VINK - Chemisch Weeckblad 1965, 6, 61

(4) G. BONNECAZE - Thèse 3ème cycle, PAU 1971

(5) R.F. BREBRICK et R.S. ALLGAIER - J. Chem. Phys. 1960, 32, 1826

(6) R.F. BREBRICK et W.W. SCANLON - Phys. Rev. 1954, 96, 598

(7) J. CHERVILLE - Thèses Bordeaux 1966

(8) W. EHRENBERG et J. HIRSCH - Proc. Phys. Soc. 1951, B 64, 700

(9) FOURETIER - C. R. Acad. Sci. Paris 1944, 218, 194

(10) J.J. GILMAN - The art and science of growing crystals
J. Wiley and Sons - New-York 1963, p. 369

(11) S. GROMB - J. Chim. Phys. 1964, 61, 864

(12) A. LICHANOT et S. GROMB - C. R. Acad. Sci. Paris 1969, 268, 174

(13) O. LINDBERG - Proc. I.R.E. 1952, 40, 1414

(14) NEWMAN - Z. Phys. Chem. 1934, A 171, 416

(15) P. PASCAL - Traité de Chimie Minérale, MASSON & Cie, 1960, XIII, p. 786

(16) H. ROGENER - Ann. Phys. 1937, 29, 386

(17) WEST et MENZIES - J. Phys. Chem. 1929, 33, 1880

TROISIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DU SULFURE DE PLOMB FRITTE

CHAPITRE I

RESUME DES PRINCIPAUX TRAVAUX ANTERIEURS

Les sulfure , séléniure et tellurure de plomb constituent du point de vue des propriétés électroniques une famille très homogène qui a fait l'objet de nombreux et remarquables travaux à partir de 1950. Dans ce qui suit, nous nous limiterons à exposer très brièvement les principaux résultats obtenus sur le sulfure de plomb concernant ses propriétés électroniques en relation avec les écarts à la composition stoechiométrique.

I - NON STOECHIOMETRIE - DIAGRAMME DES PHASES

Les équilibres entre le sulfure de plomb solide et une phase gazeuse ont été étudiés quantitativement tout d'abord par BREBRICK et SCANLON (5). Ces auteurs ont montré par un raisonnement thermodynamique que si le solide PbS et la phase gazeuse constituée de plomb et de soufre sont en équilibre à une température donnée, la composition du solide est déterminée par la pression partielle de l'un ou l'autre constituant de la phase gazeuse. Expérimentalement, ils ont fait varier la pression partielle de soufre au dessus du cristal maintenu à 500°C et ont remarqué que la variation de pression de soufre entre 3.10^{-5} et 3.10^{-1} torr permettait de modifier la composition du sulfure entre les limites correspondant à un excès de $2,1.10^{-4}$ atome de plomb par molécule de PbS et à un excès de $4,2.10^{-4}$ atome de soufre par molécule de PbS.

Plus récémment, BLOEM (3) a étudié la composition d'équilibre de monocristaux de PbS en fonction de la pression partielle de soufre aux températures élevées de 1000, 1100, 1200 et 1223°K. Les résultats obtenus par cet auteur et extrapolés à 773°K sont en accord avec ceux rapportés par BREBRICK et SCANLON. A partir de ces données et de données complémentaires relatives à

Bibl. p. III-10 et III.-11

équilibres entre les phases solide et liquide de PbS, BLOEM et KRÖGER (4) ont construit le domaine d'existence du sulfure de plomb, c'est-à-dire, ont délimité la portion du diagramme température - composition, à l'intérieur de laquelle le sulfure constitue une phase homogène thermodynamiquement stable. Ce domaine d'existence (figure 1) montre d'une part que le sulfure de plomb possède une température de fusion maximale (1400°K) pour laquelle la conductibilité

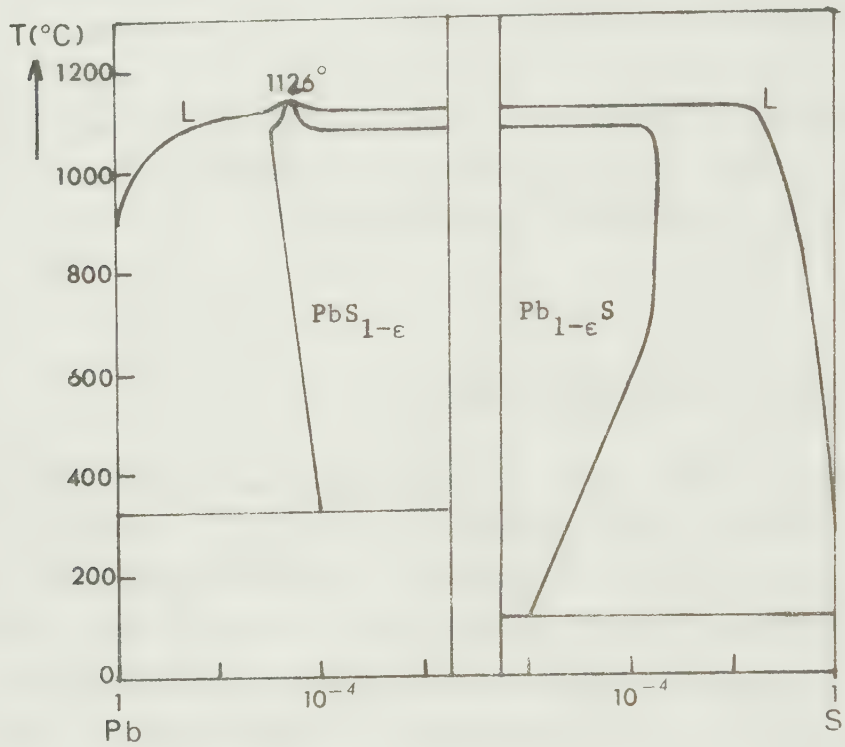


Fig. 1 - Projection sur le plan Température-Composition du diagramme des phases du système Pb-S et du domaine d'existence du sulfure PbS (4).

est de type n et la composition correspond à un excès de plomb égal à $3,2.10^{-3}$ atome par molécule, d'autre part la déviation de stoechiométrie maximale avec laquelle peut exister le sulfure est d'autant plus faible que la température d'équilibre est plus basse. De plus, ces mêmes auteurs ont déterminé que les compositions du solide et du liquide en équilibre ne sont pas en général les mêmes ; ceci indique que lorsqu'on refroidit du sulfure de plomb fondu, la composition initiale du solide formé est différente de la composition du liquide, c'est pourquoi, la croissance de grands monocristaux directement à partir du liquide est difficile, cependant le gradient de composition peut être réduit grâce à la technique de nivellement de zones (zone levelling).

Bibl. p. III-10 et III-11

La détermination des déviations de stoechiométrie de l'ordre de 10^{-3} atome par molécule ne peut être faite au moyen de méthodes chimiques, BREBRICK et SCANLON comme BLOEM et KRÖGER ont utilisé des techniques électroniques comme le pouvoir thermoélectrique ou l'effet Hall qui permettent d'avoir accès directement au nombre de porteurs de charge en excès dans le cristal. Suivant le type de désordre qui caractérise le composé on peut relier (17),(18) le nombre de porteurs de charge au nombre d'imperfections présentes dans le cristal et par conséquent à la déviation de stoechiométrie du composé.

II - COEFFICIENT DE HALL

a) Généralités

La relation qui permet d'exprimer le coefficient de Hall en fonction du nombre de porteurs de charge est différente suivant la nature de la conductibilité observée. Pour les cristaux dont la *déviation de stoechiométrie est importante,* ou *aux basses températures*, la conductibilité est extrinsèque ; il n'y a qu'une seule catégorie de porteurs et le coefficient de Hall exprimé en cm^3C^{-1} est donné par la relation $R = \pm r/ne$: le signe plus ou moins correspond à une conductibilité assurée respectivement par les trous ou par les électrons, n représente le nombre de porteurs de charge par cm^3, e la charge de l'électron en coulomb, r est un nombre sans dimensions dont la valeur est comprise entre 1 et 2. Dans le cas où la distribution des porteurs de charge n'est pas dégénérée, la résolution de l'équation de transport de BOLTZMANN permet de montrer que $r = 3\pi/8 = 1,18$; dans le cas d'une distribution dégénérée on a $r = 1$, enfin si la diffusion des porteurs a lieu à partir des impuretés ou des imperfections ionisées on a $r = 315\pi/512 = 1,93$. Pour des cristaux dont la *déviation de stoechiométrie est faible* ou *aux températures élevées,* la conductibilité est intrinsèque ; elle est assurée simultanément par les électrons et les trous et le coefficient de Hall est donné alors par la relation $R = -(3\pi/8e)\frac{nb^2-p}{(nb+p)^2}$ ou n et p représentent respectivement le nombre d'électrons et de trous par cm^3 et $b = \mu_e/\mu_h$, le rapport de la mobilité μ_e des électrons à la mobilité μ_h des trous. Il arrive très fréquemment que les porteurs de

Bibl. p. III-10 et III-11

charge "extrinsèques" soient négligeables devant les porteurs "intrinsèques" on a alors $n = p = n_i$ et l'expression de R se résume à :
$R = - (3\pi/8e) \left[(b-1)/n_i (b+1)\right]$ et le signe de R sera positif si $b < 1$ ou négatif si $b > 1$. Le plus souvent la mobilité des électrons est supérieure à celle des trous ($b > 1$), les courbes de variations thermiques du coefficient de Hall de cristaux de type p présentent alors une inversion de signe à une température assez élevée. La figure 2 représente l'allure générale de la variation du

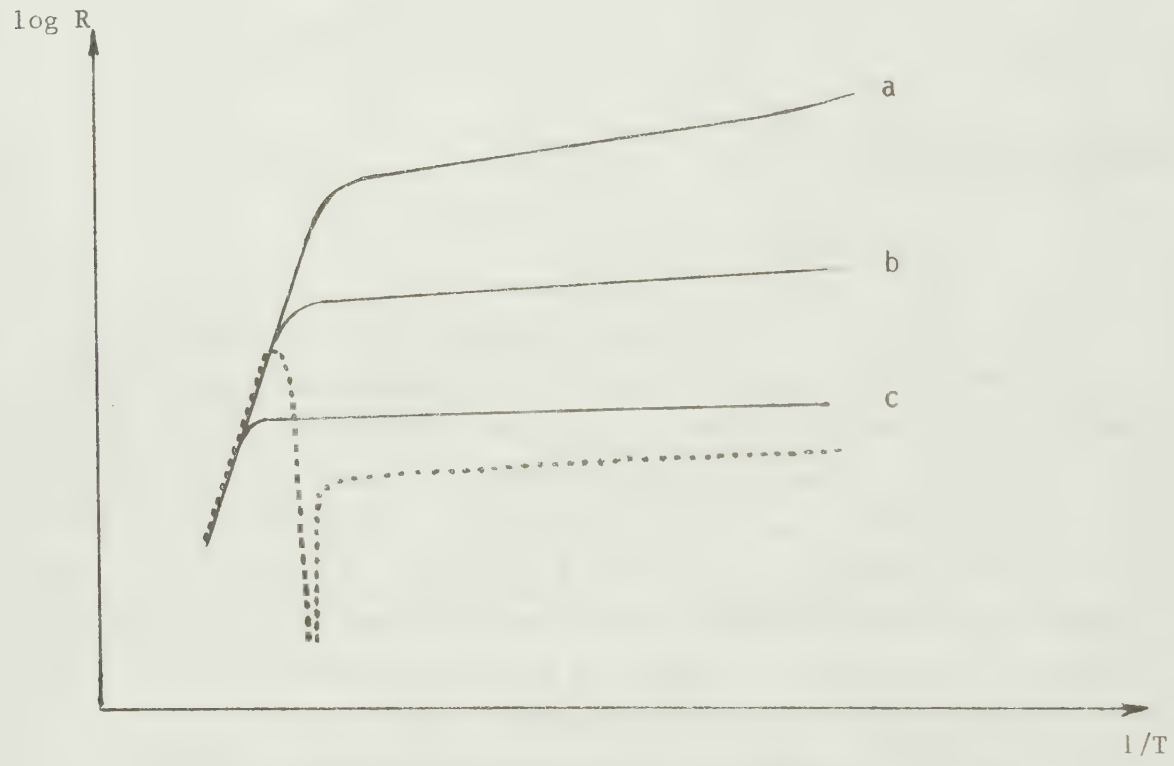


Fig. 2 - Variations thermiques du coefficient de Hall

coefficient de Hall d'un semiconducteur pour trois échantillons de type n, a, b et c dont l'écart à la stoechiométrie croît de a à c et pour un échantillon de type p.

b) *Résultats*

L'étude des *équilibres entre le sulfure de plomb solide et la phase vapeur* rapportée précédemment a été faite en suivant les variations du coefficient de Hall en fonction de la pression partielle en soufre P_{S_2} .

BREBRICK et SCANLON comme BLOEM ont mis en évidence une pression particulière $(P_{S_2})_{n,p}$ pour laquelle le coefficient de Hall change de signe, le sulfure possède alors la composition stoechiométrique. L'analyse des courbes obtenues pour des compositions éloignées de la composition stoechiométrique a permis à BLOEM (3) puis à KRÖGER (17) de développer un modèle électronique suivant lequel le sulfure de plomb comporte des lacunes de plomb et de soufre simplement ionisées. Les constantes thermodynamiques caractéristiques des désordres atomique et électronique ont été déterminées ; cependant les valeurs de la constante de SCHOTTKY déduites des résultats obtenus sur les sulfures pur et dopé sont quelque peu différentes. La valeur de K_i est en bon accord avec celle calculée à partir des résultats de BREBRICK et SCANLON (5).

Les variations du *coefficient de Hall en fonction de la température* ont tout d'abord été étudiées par PUTLEY et ARTHUR (29) sur des cristaux naturels entre 290 et 1100°K puis par PUTLEY (26) sur des monocristaux synthétiques. L'analyse de ces courbes a permis à ces auteurs d'évaluer la largeur de bande interdite du sulfure de plomb E_i = 1,17 eV. Parallèlement PUTLEY (27) a montré que le comportement du coefficient de Hall d'échantillons polycristallins ou frittés était identique à celui des monocristaux. SCANLON (30) a testé la réversibilité des courbes de variations thermiques au moyen de réchauffements et de refroidissements successifs ; ainsi il a pu montrer que le sulfure de plomb se décompose à partir de 500°K et que par conséquent la valeur 1,17 eV de la largeur de bande interdite déterminée par PUTLEY à des températures aussi élevées que 1100°K était erronée et se rapportait davantage à la décomposition du sulfure. Les variations thermiques du coefficient de Hall publiées par BREBRICK et SCANLON (5) entre 77 et 500°K sur des cristaux naturels retraités sous pression de soufre contrôlée ont été déterminantes. L'allure de ces courbes est identique à celle rapportée sur la figure 2. Dans la région des faibles températures les courbes possèdent des pentes très faibles à partir desquelles les auteurs ont estimé les énergies d'ionisation des lacunes de plomb et de soufre aux valeurs de 0,001 eV et 0,03 eV. Cette détermination est toutefois très discutable, on a vu en effet (première partie) que seule la variation de la constante d'équilibre ou du rapport n ou $p/T^{3/4}$ en fonction de 1/T dans la région des très faibles températures permet de déterminer la valeur exacte de l'énergie d'ionisation. Les études effectuées sur les variations thermiques

Bibl. p. III-10 et III-11

du coefficient de Hall mettent en évidence en général des courbes pratiquement horizontales dans la région des faibles températures reconnaissant ainsi les très faibles valeurs des énergies d'ionisation des imperfections : citons à ce sujet, les travaux d'EISENMANN (8), de FINLAYSON et GREIG (9) et d'ALLGAIER qui s'étendent à des températures aussi basses que 4,2°K. L'analyse de la partie linéaire obtenue pour les échantillons de type n aux températures élevées a permis d'en déduire E_i = 0,37 eV, valeur en bon accord avec la largeur de bande interdite déterminée optiquement par absorption (12), (13), (31), par reflexion (2) ou par des mesures de photoconductivité (21), (22), (23).

III - RESISTIVITE ET MOBILITE

a) Généralités

Dans la région de conductibilité extrinsèque, la résistivité ρ d'un semiconducteur exprimée en Ω.cm est donnée par la relation $\rho = 1/ne\mu_e$ ou $\rho = 1/pe\mu_h$ où les mobilités sont exprimées en $cm^2.V^{-1}.sec^{-1}$. Dans la région de conductibilité intrinsèque on a $\rho = 1/(ne\mu_e + pe\mu_h)$.

La mobilité ne peut être facilement calculée que dans la région de conductibilité extrinsèque où n'intervient qu'une seule catégorie de porteurs. La mobilité de Hall μ_H est définie par $\mu_H = R/\rho$ qui devient, compte tenu des expressions de R et de ρ, $\mu_H = (r/ne).ne\mu = r\mu$. La légère différence entre la mobilité de Hall et la mobilité de conductibilité μ_e ou μ_h (drift mobility) est souvent négligée et plus particulièrement dans le cas où r n'est pas connu avec certitude.

L'étude de la résistivité et surtout de la mobilité en fonction de la température a fait l'objet de quelques travaux théoriques dont nous retiendrons ici les principaux résultats. Plusieurs auteurs (35), (32), (33) ont montré que dans le cas d'une interaction non polaire des porteurs de charge avec les modes accoustiques des vibrations du réseau, la mobilité varie avec la température proportionnellement à un terme en $T^{-3/2}$: cette interaction existe toujours et est prépondérante aux températures élevées. En ce qui concerne les

composés polaires (10, (11), (14, (19), (20), l'expression de la mobilité contient un terme en $[\exp(\theta/T) - 1]^{-1}$ avec $\theta = h\nu/k$ où ν représente la fréquence des vibrations dans le sens longitudinal, et traduit l'interaction des porteurs avec les vibrations optiques du réseau. Dans de très nombreux semiconducteurs les deux types d'interaction existent simultanément, cependant, le mécanisme d'interaction non polaire prédomine toujours car c'est lui qui détermine la plus faible valeur de la mobilité. Il est important de noter que la mobilité peut devenir une propriété intrinsèque à des températures beaucoup plus basses que celles où apparaît le caractère intrinsèque du coefficient de Hall ou de la résistivité. Ce résultat provient du fait que l'interaction des porteurs avec les vibrations du réseau devient le seul mécanisme prépondérant. Par contre, aux très basses températures, la diffusion des porteurs à partir des impuretés ou des imperfections ionisées prédomine et la mobilité varie d'un échantillon à l'autre. Dans le cas d'une distribution non dégénérée CONWELL et WEISSKOPF (7) et BROOKS (6) ont montré que la mobilité varie comme N^{-1} où N représente le nombre d'imperfections ionisées par cm^3 ; cette relation a été étendue par JOHNSON et LARK-HOROVITZ (15)(16) a une distribution dégénérée et la mobilité varie alors en $N^{-1}n^{-1/3}$. Compte tenu de ces différents résultats l'allure générale des variations de la résistivité et de la mobilité en fonction de la température est représentée sur les figures 3 et 4 pour les cristaux a, b et c.

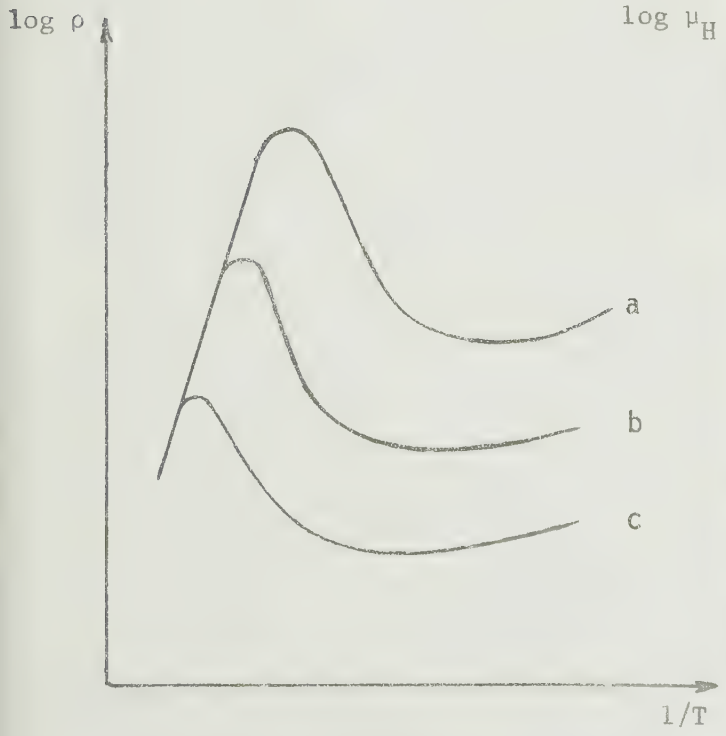


Fig. 3 - Variations thermiques de la résistivité

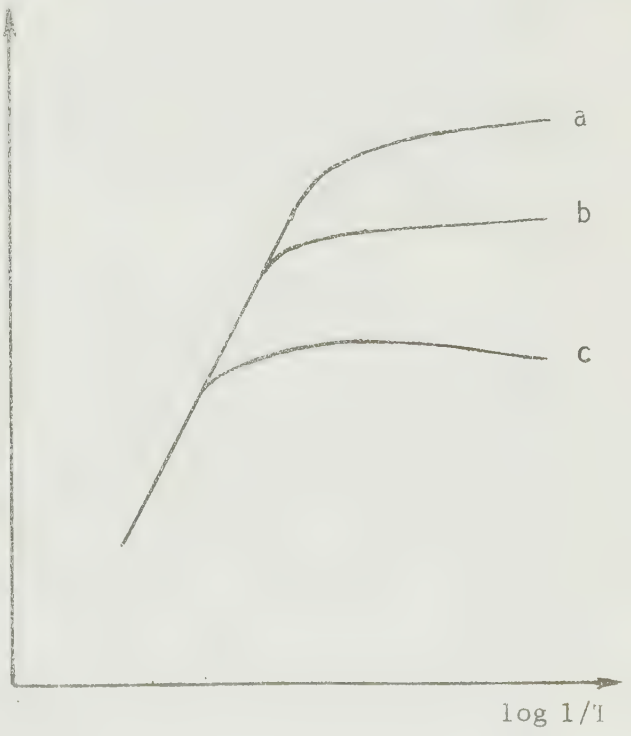


Fig. 4 - Variations thermiques de la mobilité de Hall

Bibl. p. III-10 et III-11

b) *Résultats*

BREBRICK et SCANLON (5) ont étudié parallèlement au coefficient de Hall, les variations de la *résistivité des monocristaux en fonction de la pression de soufre*. Dans la région des plus faibles p_{S_2} (type n) et des plus fortes p_{S_2} (type p), la résistivité des monocristaux est très faible et pratiquement constante. En revanche, la résistivité devient importante et la courbe présente un maximum très prononcé à la pression $(p_{S_2})_{n,p}$ où le coefficient de Hall change de signe.

Les variations thermiques de la résistivité des monocristaux de ZnO naturels ou synthétiques, de type n ou de type p sont identiques. On observe tout d'abord, comme dans le cas général (figure 3) une partie rectiligne dans la région des plus hautes températures (conductibilité intrinsèque), en revanche, dans toute la région de conductibilité extrinsèque la résistivité décroît rapidement lorsque la température décroît jusqu'à 20°K environ (26), (28), (5), (9), (1) puis reste pratiquement constante de 20 à 4,2°K (1). Les courbes de résistivité des *échantillons polycristallins et frittés* présentent dans la région des basses températures un comportement différent de celui des monocristaux. En effet, on observe après la partie rectiligne obtenue aux hautes températures, une partie descendante comme pour les monocristaux, puis une partie ascendante qui débute au dessous de la température ambiante et qui se poursuit encore aux très basses températures (8) (27) : ce comportement anormal est habituellement interprété par une diffusion des porteurs à partir des imperfections dues aux joints de grains qui est alors prépondérante devant la diffusion due aux imperfections ionisées.

A partir des résultats précédents relatifs au coefficient de Hall et à la résistivité des monocristaux, il a été possible d'étudier le comportement *de la mobilité de Hall*. Il convient tout d'abord de remarquer que les variations thermiques du coefficient de Hall de cristaux de type p (figure 2) présentent une inversion de signe : ce résultat signifie que les électrons sont plus mobiles que les trous et le rapport $b = \mu_e/\mu_h = 1,4$ a été calculé par BREBRICK et SCANLON (5). En accord avec ce résultat, les valeurs des mobilités des électrons et des trous sont voisines : ainsi à *température ambiante* EISENMANN (8) publie des valeurs comprises entre 30 et 700 $cm^2.V^{-1}.sec^{-1}$ pour

des cristaux de type n et des valeurs comprises entre 30 et 300 $cm^2.V^{-1}.sec^{-1}$ pour des cristaux de type p ; les valeurs rapportées par PUTLEY (26)(28) varient de 640 à 800, et celles de PETRITZ et SCANLON (25) varient entre 310 et 660 pour les électrons et 350 à 610 pour les trous. A 77°K, la mobilité peut atteindre 11200 $cm^2.V^{-1}.sec^{-1}$. Par contre, d'autres auteurs ont trouvé des valeurs de mobilité plus élevées pour les trous que pour les électrons (PUTLEY (26) (28), ALLGAIER (1).

Les variations thermiques de la mobilité ont été représentées et l'allure des courbes est tout à fait comparable à celles de la figure 4. Toutefois la plupart des auteurs, PUTLEY, FINLAYSON et GREIG, PETRITZ et SCANLON, SMITH (34) donne pour la pente de la droite dans la région intrinsèque qui débute à 100°K environ, la valeur de -2,5 ; ALLGAIER publie la valeur de -2,2. Ces résultats sont expliqués en exprimant la mobilité observée μ suivant la relation $1/\mu = 1/\mu_1 + 1/\mu_2$ où μ_1 et μ_2 représentent les expressions qui traduisent respectivement les interactions entre porteurs et les vibrations accoustiques et optiques du réseau ; une telle explication est considérée comme satisfaisante car on sait que le sulfure de plomb est un sel partiellement ionique et que les caractères non polaire et ionique du cristal contribuent respectivement a des mobilités variant en $T^{-3/2}$ et en $[\exp(\theta/T) - 1]^{-1}$. Aux températures inférieures à 50°K, les courbes présentent des paliers dont l'ordonnée est en général d'autant plus élevée que l'écart à la stoechiométrie est faible. Cependant, il faut noter qu'un résultat inverse a été obtenu par FINLAYSON et GREIG, résultat qui doit être rapproché des données obtenues sur des cristaux de germanium et qui a été expliqué grâce à la présence de dislocations par PEARSON, READ et MORIN (24).

Bibl. p. III-10 et III-11

Bibliographie

(1) R.S. ALLGAIER - Thèse U.S. Naval Ordnance Laboratory, Maryland 6037, 1958

(2) D.G. AVERY - Proc. Phys. Soc. (London), 1954, B67, 2

(3) J. BLOEM - Philips Res. Rep., 1956, 11, 273

(4) J. BLOEM et F.A. KRÖGER - Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 1956, 7, 1

(5) R.F. BREBRICK et W.W. SCANLON - Phys. Rev., 1954, 96, 598

(6) H. BROOKS - Phys. Rev., 1951, 83, 879

(7) E. CONWELL et V.F. WEISSKOPF - Phys. Rev., 1950, 77, 388

(8) L. EISENMANN - Ann. Physik, 1940, 38, 121

(9) D.M. FINLAYSON et D. GREIG - Proc. Phys. Soc. (London), 1956, B69, 796

(10) H. FRÖHLICH - Proc. Roy. Soc. (London), 1937, A160, 230

(11) H. FRÖHLICH et N.F. MOTT - Proc. Roy. Soc. (London) 1939, A171, 496

(12) A.F. GIBSON - Proc. Phys. Soc. (London) 1950, B63, 756

(13) A.F. GIBSON - Proc. Phys. Soc. (London) 1952, B65, 378

(14) D.J. HOWARTH et E.H. SONDHEIMER - Proc. Roy. Soc. (London) 1953, A219, 53

(15) V.A. JOHNSON et K. LARK-HOROVITZ - Progress Report. Pindue University, Physics Department, p.1 (Dec.1, 1956 - Feb. 28, 1947)

(16) V.A. JOHNSON et K. LARK-HOROVITZ - Phys. Rev. 1947, 71, 374 et 909

(17) F.A. KRÖGER - The Chemistry of imperfect crystals. North Holland publishing Company - Amsterdam 1964

(18) F.A. KRÖGER et H.J. VINK - Solid State Physics. Eds F. Seitz et D Turnbull. Acad. Press. Incs. New York, 1956, 3

(19) T.D. LEE, F.E. LOW et D. PINES - Phys. Rev. 1953, 90, 297

(20) F.E. LOW et D. PINES - Phys. Rev. 1955, 98, 414

(21) T.S. MOSS - Nature, 1947, 159, 476

(22) T.S. MOSS et R.P. CHASMAR - Nature, 1948, 161, 244

(23) T.S. MOSS - Nature, 1948, 161, 766

(24) G.L. PEARSON, W.T. READ et F.J. MORIN - Phys. Rev. 1954, 93, 666

(25) R.L. PETRITZ et W.W. SCANLON - Phys. Rev. 1955, 97, 1620

(26) E.H. PUTLEY - Proc. Roy. Soc. (London), 1952, B65, 388

(27) E.H. PUTLEY - Proc. Roy. Soc. (London), 1952, B65, 736

(28) E.H. PUTLEY - Proc. Phys. Soc.(London), 1955, B68, 22

(29) E.H. PUTLEY et J.B. ARTHUR - Proc. Phys. Soc. (London) 1951, B64, 616

(30) W.W. SCANLON - Phys. Rev. 1953, 92, 1573

(31) W.W. SCANLON - Phys. Rev. 1958, 109, 47

(32) F. SEITZ - Phys. Rev. 1948, 73, 549

(33) W. SCHOCKLEY et J. BARDEEN - Phys. Rev. 1950, 77, 407

(34) R.A. SMITH - Physica, 1954, 20, 910

(35) A.H. WILSON - The theory of metal - Cambridge University Press 1954

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DU SULFURE DE PLOMB FRITTÉ : DOMAINE D'EXISTENCE,

par Albert LICHANOT et Simon GROMB.

(Laboratoire de Chimie Physique. Faculté des Sciences de Pau, Avenue Philippon, 64-Pau.)

(Manuscrit reçu le 14.12.70.) (*)

A - COEFFICIENT DE HALL DU SULFURE DE PLOMB PUR ET DOPE**

SOMMAIRE

L'étude des équilibres isothermes d'échantillons frittés de sulfure de plomb pur et dopé a été faite par effet HALL en fonction de la pression de soufre. Les résultats obtenus conduisent à adopter un modèle électronique suivant lequel ce sulfure contient des lacunes de soufre et des lacunes de plomb simplement ionisées et permettent de construire le domaine d'existence. Le rapport de la mobilité des électrons à celle des trous et la largeur de bande interdite ont été déterminés à partir des mesures effectuées à hautes températures.

SUMMARY

The study of isotherm equilibria of pellets of pure and doped lead sulphide has been made by means of the HALL effect against the pressure of sulfur vapor. The obtained data lead to adopt an electronic model according to which, this sulphide contains once ionised sulphur and lead vacancies and permit to draw the existence region. The ratio of electron to hole mobility and the forbidden band gap have been determined from measures carried out at high temperatures.

Introduction.

Les propriétés électroniques des monocristaux naturels et synthétiques de sulfure de plomb qui ont été intensivement étudiées pendant les années 1950, ont montré que le sulfure de plomb est un semiconducteur de type *n* ou de type *p* suivant qu'il comporte un excès de plomb ou un excès de soufre par rapport à la composition stœchiométrique.

En retraitant des cristaux de PbS à hautes températures en présence d'une atmosphère de soufre, BREBRICK et SCANLON [1] puis BLOEM [2] ont pu mettre en évidence pour chaque température de retraitement une pression de soufre particulière où la conductibilité du sulfure passe du type *n* au type *p*. A partir de ses résultats, ce dernier auteur a proposé un modèle électronique basé sur le désordre de SCHOTTKY selon lequel ce sulfure comporte des lacunes de soufre et des lacunes de plomb simplement ionisées.

Nous nous sommes proposés, en travaillant sur des échantillons frittés et en s'inspirant de l'étude déjà faite sur le sulfure d'étain [3, 4] de reprendre par la technique de l'effet HALL, l'étude des équilibres isothermes sous pression de soufre contrôlée d'échantillons de PbS purs et dopés avec du bismuth et du cuivre. D'autre part, le domaine d'existence du sulfure de plomb a été construit et comparé avec le tracé établi par BLOEM et KRÖGER [5] à partir de mesures de pouvoir thermoélectrique effectuées sur des monocristaux.

(*) Accepté le 24.2.71.

A. — Partie théorique.

L'hypothèse d'un désordre de type SCHOTTKY a permis à BLOEM [2] et KRÖGER [61] d'expliquer les propriétés du sulfure de plomb à l'aide d'équations quasi-chimiques décrivant les interactions entre imperfections atomiques et électroniques. Ces équations déjà présentées dans le cas d'un sulfure métallique [3] peuvent être particularisées au cas du sulfure de plomb :

$$0 \rightleftarrows V^{\times}_{Pb} + V^{\times}_{S}; \quad H_S \quad [V^{\times}_{Pb}]\,[V^{\times}_{S}] = K_S \tag{1}$$

$$V^{\times}_{S} \rightleftarrows V^{0}_{S} + e'; \quad E_b \quad \frac{[V^{0}_{S}]\,n}{[V^{\times}_{S}]} = K_b \tag{2}$$

$$V^{\times}_{Pb} \rightleftarrows V'_{Pb} + h^{0}; \quad E_a \quad \frac{[V'_{Pb}]\,p}{[V^{\times}_{Pb}]} = K_a \tag{3}$$

$$0 \rightleftarrows e' + h^{0}; \quad E_i \quad np = K_i. \tag{4}$$

La condition d'électroneutralité est donnée par :

$$n + [V'_{Pb}] = p + [V^{0}_{S}] \tag{5}$$

et la déviation de stœchiométrie, c'est-à-dire le nombre d'atomes de plomb en excès par cm³ s'écrit :

$$\delta = [V^{\times}_{S}] + [V^{0}_{S}] - [V^{\times}_{Pb}] - [V'_{Pb}]. \tag{6}$$

La combinaison des équations (1), (2), (3) et (4) permet d'introduire la constante de SCHOTTKY K'_S relative aux imperfections ionisées

$$0 \rightleftarrows V^{0}_{S} + V'_{Pb}; \quad H'_S \quad [V^{0}_{S}]\,[V'_{Pb}] = K'_S \tag{7}$$

ou
$$K'_S = K_a K_b K_S / K_i \tag{8}$$

et
$$H'_S = E_a + E_b + H_S - E_i. \tag{9}$$

I. — *Étude des équilibres du sulfure de plomb pur à hautes températures en fonction de la pression de soufre.*

Lorsqu'un cristal est en équilibre avec une phase gazeuse comportant des molécules de plomb dont

** Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1971, 68 n° 6 p. 891.

la pression partielle est p_{Pb} ou des molécules de soufre dont la pression partielle est p_{S_2}, les équilibres suivants doivent être considérés :

$$Pb(g) \rightleftarrows Pb_{Pb}^{\times}(c) + V_S^{\times}; \quad \Pi_r \quad \frac{[V_S^{\times}]}{p_{Pb}} = K_r \qquad (10)$$

$$1/2\, S_2(g) \rightleftarrows S_S^{\times}(c) + V_{Pb}^{\times}; \quad \Pi_v \quad \frac{[V_{Pb}^{\times}]}{p_{S_2}^{1/2}} = K_v. \qquad (11)$$

La considération des équations précédentes montre qu'un cristal en équilibre avec une phase gazeuse dont la pression partielle p_{S_2} est faible comporte en majorité des lacunes de soufre tandis que les lacunes de plomb sont prépondérantes lorsque la pression est élevée.

Les équilibres entre le cristal PbS et la phase gazeuse environnante peuvent être décrits à l'aide d'une seule variable, p_{S_2} par exemple :

$$n[V_S^0] = (K_b K_S/K_v) p_{S_2}^{-1/2} \qquad (12)$$

$$p[V'_{Pb}] = (K_a K_v) p_{S_2}^{1/2} \qquad (13)$$

$$p_{S_2}^{1/2} p_{Pb} = K_{PbS} = K_S/K_r K_v \qquad (14)$$

la constante K_{PbS} peut être facilement calculée ([2]) à partir des résultats de Jellinek et Deubel ([7]).

Suivant la valeur de la pression de soufre, Kröger ([62]) montre que la condition d'électroneutralité (5) peut être écrite sous une forme plus simple. Ainsi, aux *faibles pressions de soufre* on a :

$$n = [V_S^0] \qquad (15)$$

$$n = (K_i K'_S/K_a K_v)^{1/2} p_{S_2}^{-1/4} \qquad (16)$$

d'où

$$p = (K_i K_a K_v/K'_S)^{1/2} p_{S_2}^{1/4} \qquad (17)$$

et

$$[V'_{Pb}] = (K'_S K_a K_v/K_i)^{1/2} p_{S_2}^{1/4}. \qquad (18)$$

On voit que $p > [V'_{Pb}]$ si $K_i > K'_S$ et inversement.

Dans la région des *pressions intermédiaires*, deux cas peuvent se présenter :

— si $K_i > K'_S$, on a :

$$p = n = K_i^{1/2} \qquad (19)$$

— si $K'_S > K_i$, on a :

$$[V_S^0] = [V'_{Pb}] = K_S'^{1/2} \qquad (20)$$

d'où

$$n = (K_i K'^{1/2}_S/K_a K_v) p_{S_2}^{1/2} \qquad (21)$$

et

$$p = (K_a K_v/K'^{1/2}_S) p_{S_2}^{1/2}. \qquad (22)$$

Dans la région des *fortes pressions de soufre*, on obtient :

$$p = [V'_{Pb}] \qquad (23)$$

soit

$$p = (K_a K_v)^{1/2} p_{S_2}^{1/4}. \qquad (24)$$

La vérification du modèle adopté peut être faite par une étude des propriétés électroniques après une trempe rapide des échantillons. En effet, la trempe ne modifie pas la structure cristalline du sulfure de plomb et permet de geler les imperfections atomiques. De plus, la recombinaison à température ordinaire des électrons sur les lacunes de soufre et des trous sur les lacunes de plomb n'a pas lieu puisque l'expérience montre que les énergies d'ionisation de ces imperfections sont très faibles : l'ionisation de ces imperfections est totale à température ordinaire et le nombre de porteurs $n_{300\,°K}$ ou $p_{300\,°K}$ déterminé à cette température représente donc le nombre de porteurs extrinsèques présent à haute température. Par conséquent, si l'écart à la stœchiométrie est important, le nombre de porteurs déterminé à température ambiante à partir du coefficient de Hall d'échantillons préparés à une même température sous différentes pressions de soufre varie suivant les lois (16) ou (24). Lorsque l'écart à la stœchiométrie est faible (région des pressions intermédiaires) et si $K_i > K'_S$ on a :

$$n_{300\,°K} = (K'_S K_i^{1/2}/K_a K_v) p_{S_2}^{-1/2} \qquad (25)$$

$$p_{300\,°K} = (K_a K_v/K_i^{1/2}) p_{S_2}^{1/2} \qquad (26)$$

si $K'_S > K_i$, les concentrations en électrons et en trous sont données par les équations (21) et (22). Il existe donc, dans cette région des pressions de soufre intermédiaires, une pression particulière de transition $n = p$: cette pression est obtenue en résolvant l'équation $n = p$ où les expressions de n et p sont données soit par les équations (25) et (26) soit par les équations (21) et (22), on obtient ainsi

$$(p_{S_2})_{n,p} = K_i K'_S/K_a^2 K_v^2. \qquad (27)$$

II. — *Variations thermiques : détermination des énergies d'ionisation.*

a) Conductibilité extrinsèque.

La détermination des énergies d'ionisation E_b et E_a associées aux réactions (2) et (3) peut être faite comme dans le cas du sulfure d'étain ([3]) à partir de la variation des constantes d'équilibre K_b et K_a avec la température. L'ionisation des lacunes de soufre sera seulement traitée ici à titre d'exemple.

L'équation (2) s'écrit en tenant compte de l'équation (15) :

$$n^2/[V_S^{\times}] = K_b. \qquad (28)$$

Pour un échantillon comportant un grand excès de plomb, c'est-à-dire préparé en présence d'une faible pression de soufre, il est possible de négliger dans l'équation (6) le terme $([V_{Pb}^{\times}] + [V'_{Pb}])$ devant le terme $([V_S^{\times}] + [V_S^0])$, et cette équation s'écrit compte tenu de (15) :

$$[V_S^{\times}] = \delta = n. \qquad (29)$$

Dans le cas où l'énergie d'ionisation est assez faible, δ peut être déterminée grâce aux variations thermiques du coefficient de Hall à partir du nombre d'électrons à saturation n_s qui correspond à l'ionisation totale des lacunes de soufre ([3]), on a alors :

$$\delta = [V_S^0] = n_s \qquad (30)$$

et l'équation (28) devient en tenant compte de (29) et (30) :

$$n^2/(n_s - n) = K_b \qquad (31)$$

la constante K_b est donnée par l'expression :

$$K_b = K_b^0 T^{3/2} e^{-E_b/kT} \qquad (32)$$

avec

$$K_b^0 = 4(2\pi m_e^* k^l/h^2)^{3/2} \qquad (33)$$

où m_e^* représente la masse effective des électrons.

L'énergie d'ionisation E_b des lacunes de soufre est déduite de la valeur de la pente E_b/k de la droite $ln\ [n^2/(n_s - n)] - 3/2\ ln\ T = f(1/T)$; la concentration en électrons n à la température T est calculée à partir du coefficient de HALL déterminé à cette même température par la relation $n = -3\pi/8eR$.

L'énergie d'ionisation E_a des lacunes de plomb peut être déterminée de la même façon. En effet, la relation (31) est encore valable à condition de remplacer la concentration en électrons n par la concentration en trous p et la masse effective des électrons m_e^* par la masse effective des trous m_h^*.

b) Conductibilité intrinsèque.

Les échantillons dont les écarts à la stœchiométrie sont faibles, possèdent tous aux températures élevées les mêmes propriétés électroniques; la conductibilité est intrinsèque et correspond à l'excitation électronique directe de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction schématisée par la réaction et l'équation (4) dans laquelle la constante K_i est donnée par la relation :

$$K_i = n.p = 4(2\pi mk/h^2)^3(m_e^* m_h^*/m^2)^{3/2}T^3 e^{-E_i/kT}. \qquad (34)$$

Lorsque la température est suffisamment élevée pour pouvoir négliger le nombre de porteurs extrinsèques devant le nombre de porteurs intrinsèques on a :

$$n = 2(2\pi mk/h^2)^{3/2}(m_e^* m_h^*/m^2)^{3/4}T^{3/2}e^{-E_i/2kT} \qquad (35)$$

la largeur de bande interdite E_i est alors déduite de la valeur de la pente $E_i/2k$ de la droite $ln\ n - 3/2\ ln\ T = f(1/T)$. Les valeurs de n sont calculées à partir du coefficient de HALL à l'aide de la relation $n = -\dfrac{3\pi}{8eR}\dfrac{b-1}{b+1}$ où b représente le rapport de la mobilité des électrons à celle des trous.

III. — *Étude du sulfure de plomb dopé.*

Il est bien connu que l'introduction d'atomes étrangers même à l'état de traces dans les cristaux semiconducteurs leur confèrent des propriétés très différentes. De nombreuses études sur le sulfure de plomb dopé ont été faites et parmi les plus remarquables il convient de citer celles qui sont relatives au sulfure de plomb dopé avec du bismuth (2), avec de l'argent (2), avec du cuivre (8) avec du nickel (9) et avec de l'antimoine (10).

a) Étude des équilibres du sulfure de plomb dopé avec du bismuth à hautes températures en fonction de la pression de soufre.

Le rayon du cation Bi^{3+} étant voisin de celui de Pb^{2+}, il est possible de considérer qu'à haute température le cation Bi^{3+} puisse migrer dans le réseau du sulfure de plomb et occuper des sites qui, normalement devraient être occupés par des Pb^{2+}. Dans l'hypothèse où chaque imperfection $Bi_{Pb}^{\times}$ agit comme donneur d'un électron, il convient de superposer aux équilibres (1), (2), (3) et (4) un équilibre relatif à l'ionisation des $Bi_{Pb}^{\times}$

$$Bi_{Pb}^{\times} \rightleftarrows Bi_{Pb}^{0} + e'; \quad E_{fd} \quad \frac{[Bi_{Pb}^{0}]n}{[Bi_{Pb}^{\times}]} = K_{fd}. \qquad (36)$$

Pour tenir compte de l'apparition de ces nouvelles imperfections ionisées, l'équation d'électroneutralité doit être modifiée et s'écrit :

$$n + [V'_{Pb}] = p + [V_S^0] + [Bi_{Pb}^0]. \qquad (37)$$

La concentration $[Bi_{Pb}^0]$ peut être considérée comme constante et égale à la concentration totale en bismuth car l'expérience montre que l'énergie d'ionisation E_{fd} est très faible de sorte qu'on peut considérer tous les centres Bi_{Pb}^0 comme ionisés dès la température ordinaire.

Comme pour le sulfure de plomb pur, la détermination des concentrations en imperfections peut être faite en écrivant l'équation (37) sous une forme plus simple suivant les valeurs de la pression de soufre (2), (83). Ainsi, si la concentration $[Bi_{Pb}^0]$ n'est pas trop importante, l'équation (37) peut être réduite à l'équation (15) aux *faibles pressions de soufre* et à l'équation (23) aux *pressions de soufre les plus élevées*. Le comportement des sulfures de plomb pur et dopé est alors identique. Dans la région des *pressions de soufre intermédiaires* on a :

$$n = [Bi_{Pb}^0] \qquad (38)$$

$$[V'_{Pb}] = (K_a K_v [Bi_{Pb}^0]/K_i) p_{S_2}^{1/2}. \qquad (39)$$

La considération de l'équation (38) montre que la concentration en électrons est indépendante de la pression de soufre et représente la concentration en atomes de bismuth introduite dans le sulfure de plomb. Cet intervalle de pression de soufre dans lequel la concentration en électrons reste constante est appelé « région de valence contrôlée ».

Cette région se termine à la pression p_{S_2} où la concentration $[V'_{Pb}]$ qui croît avec p_{S_2} (équation 39) devient égale à la concentration $[Bi_{Pb}^0]$. Pour des pressions de soufre supérieures, l'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$[V'_{Pb}] = [Bi_{Pb}^0] \qquad (40)$$

d'où

$$p = (K_a K_v/[Bi_{Pb}^0]) p_{S_2}^{1/2} \qquad (41)$$

$$n = (K_i [Bi_{Pb}^0]/K_a K_v) p_{S_2}^{-1/2}. \qquad (42)$$

En résumé l'étude des propriétés du sulfure de plomb dopé avec du bismuth en fonction de la pression partielle en soufre met en évidence une région où la conductibilité est de type n et une région où la conductibilité est de type p : cette dernière région n'existe toutefois que si la concentration en bismuth introduite dans le sulfure de plomb n'est pas trop importante de sorte que la concentration $[V'_{Pb}]$ puisse devenir prépondérante aux pressions de soufre élevées. Il existe donc une pression de soufre de transition $n - p$, située dans la région des p_{S_2}

gouvernée par la relation (40) telle que $n = p$, on obtient ainsi :

$$(p_{S_2})_{n,p} \quad K_i[Bi^0_{Pb}]^2/K_a^2K_v^2. \tag{43}$$

b) Étude des équilibres du sulfure de plomb dopé avec du cuivre à hautes températures en fonction de la pression de soufre.

Les travaux de Bloem et Kröger (8) ont montré que les cristaux de sulfure de plomb dopé avec du cuivre possèdent des propriétés électroniques différentes.

Aux températures supérieures à 500 °C (*), le cuivre occupe des sites normalement occupés par les atomes de plomb et agit alors comme accepteur d'électrons.

$$Cu^{\times}_{Pb} \rightleftarrows Cu'_{Pb} + h^{\circ}; \quad E_{fa} \quad \frac{[Cu'_{Pb}]p}{[Cu^{\times}_{Pb}]} = K_{fa}. \tag{44}$$

Dans le cas d'échantillons dopés avec du cuivre et retraités à hautes températures la condition d'électroneutralité s'écrit :

$$n + [V'_{Pb}] + [Cu'_{Pb}] = p + [V^0_S]. \tag{45}$$

La très faible valeur de E_{fa} qui sera déterminée expérimentalement permet de considérer que tous les $Cu^{\times}_{Pb}$ sont ionisés à température ordinaire à l'état de Cu'_{Pb}; par conséquent, la concentration Cu'_{Pb} est constante et représente la concentration totale en cuivre introduite dans le sulfure de plomb.

Comme dans le cas du sulfure de plomb dopé avec du bismuth, l'équation (45) peut être réduite à des formes plus simples suivant les approximations faites. Pour les échantillons retraités aux *pressions de soufre très faibles et très élevées*, l'équation (45) conduit respectivement aux équations (15) et (23) et les variations isothermes du nombre de porteurs en fonction de la pression de soufre sont identiques à celles qui sont relatives au sulfure de plomb pur.

Pour des *pressions de soufre intermédiaires* mais encore suffisamment faibles de façon à ce que le sulfure possède un excès de plomb, l'équation (45) s'écrit :

$$[Cu'_{Pb}] = [V^0_S] \tag{46}$$

et les concentrations n et p sont données par :

$$n = (K_iK'_S/K_aK_v[Cu'_{Pb}])p_{S_2}^{-1/2} \tag{47}$$

$$p = (K_aK_v[Cu'_{Pb}]/K'_S)p_{S_2}^{1/2}. \tag{48}$$

Lorsque la pression de soufre croît, la concentration en trous croît (équation 48) et devient à partir d'une pression particulière le terme prédominant du membre de droite de l'équation (45) qui se résume alors à :

$$[Cu'_{Pb}] = p. \tag{49}$$

Cet intervalle où la concentration en trous est égale à la concentration totale en atomes de cuivre introduite dans le sulfure et indépendante de la pression de soufre correspond à la région de valence contrôlée du sulfure de plomb dopé avec du cuivre.

La pression de soufre de transition qui se situe dans la région des p_{S_2} gouvernée par la condition d'électroneutralité (46) est donnée par la relation :

$$(p_{S_2})_{n,p} = K_iK'^2_S/K_a^2K_v^2[Cu'_{Pb}]^2. \tag{50}$$

c) Variations thermiques : Détermination des énergies d'ionisation E_{fd} *et* E_{fa}.

Il est possible de déterminer les énergies E_{fd} et E_{fa} associées aux réactions d'ionisation (36) et (44) en étudiant les variations de K_{fd} et K_{fa} avec la température. Soit par exemple un échantillon de sulfure de plomb dopé avec du bismuth et retraité sous une pression de soufre correspondant à la région de valence contrôlée, la condition d'électroneutralité est donnée par l'équation (38) et l'équation (36) s'écrit en tenant compte de (38) :

$$n^2/[Bi^{\times}_{Pb}] = K_{fd} = K^0_{fd}T^{3/2}e^{-E_{fd}/kT} \tag{51}$$

$$K^0_{fd} = (2\pi m_e^* k/h^2)^{3/2}. \tag{52}$$

A une température donnée on a :

$$[Bi^{\times}_{Pb}] = C - [Bi^0_P] = C - n \tag{53}$$

où C représente la concentration totale en bismuth introduite dans le sulfure de plomb. L'équation (51) devient en tenant compte de (53) :

$$n^2/(C - n) = K^0_{fd}T^{3/2}e^{-E_{fd}/kT} \tag{54}$$

et la détermination de l'énergie E_{fd} est faite à partir de la valeur de la pente E_{fd}/k de la droite $ln\,[n^2/(C - n)] - 3/2\,ln\,T = f(1/T)$.

L'énergie d'ionisation E_{fa} des atomes de cuivre peut être déterminée de la même façon puisque l'équation (54) est encore valable à condition de remplacer n par p et la constante K^0_{fd} par la constante $K^0_{fa} = (2\pi\, m_h^* k/h^2)^{3/2}$.

B. — Données expérimentales.

Le sulfure de plomb est synthétisé sous vide à partir des éléments très purs (plomb 99,9999 % provenant des laboratoires Koch Light, le soufre à 99,9998 % est un produit Johnson Matthey). L'analyse par spectroscopie d'émission des éléments contenus dans le sulfure de plomb ainsi préparé puis broyé a décelé la présence de traces de cuivre (1 ppm environ).

Le sulfure de plomb dopé est préparé en introduisant dans une cellule en vycor du sulfure de plomb

(*) Aux températures inférieures à 500 °C, la diffusion du cuivre à travers le réseau du sulfure est rapide et les atomes de cuivre occupent des sites interstitiels Cu_i; ils jouent alors le rôle de donneurs d'électrons qui peut être schématisé suivant la réaction :

$$Cu_i^{\times} \rightleftarrows Cu_i^0 + e'.$$

Ce résultat a été confirmé par les expériences de Andramonov et coll. (11).

pur pulvérulent et la quantité désirée de bismuth ou de cuivre finement divisée : le mélange est bien homogénéisé. La cellule scellée sous atmopshère raréfiée d'argon est vigoureusement agitée pendant plusieurs heures et portée à 650 °C pendant une semaine environ. Le sulfure est alors broyé et les échantillons sont obtenus par compression de la poudre à l'état de petits parallélépipèdes.

La technique expérimentale, identique à celle utilisée pour l'étude du sulfure d'étain a déjà été décrite dans une précédente note [3].

C. — Analyse des résultats expérimentaux.

I. — *Équilibres isothermes du sulfure de plomb pur en fonction de la pression partielle en soufre.*

Les équilibres isothermes ont été étudiés à 555, 705, 820 et 895 °C. Les échantillons présentent une conductibilité de type *n* lorsqu'ils sont retraités aux plus faibles pressions de soufre et une conductibilité de type *p* lorsqu'ils sont retraités aux pressions de soufre les plus élevées. La transition $n \rightarrow p$ se produit pour une pression particulière propre à chaque isotherme. La figure 1 rend compte des variations log *n* ou log *p* en fonction de la pression de soufre.

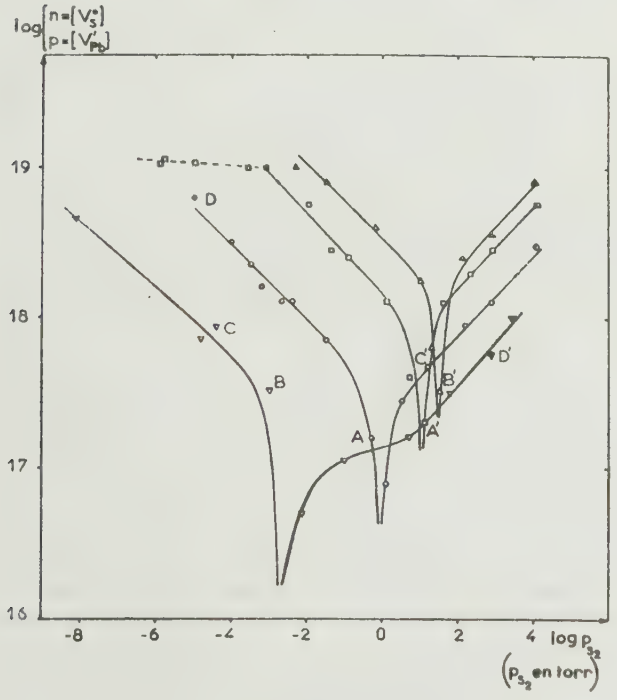


Fig. 1. — Équilibres isothermes sous pression de soufre contrôlée.

△ isotherme 895 °C (▲ bordure « plomb », ◭ bordure « soufre »).
□ isotherme 820 °C (■ bordure « plomb », ◧ bordure « soufre »).
○ isotherme 705 °C (● bordure « plomb », ◐ bordure « soufre »).
▽ isotherme 555 °C (▼ bordure « plomb », ▽ bordure « soufre ».

i) Région des plus faibles pressions de soufre (région I).

Dans cette région, les courbes d'équilibre relatives à chaque température sont des droites sensiblement parallèles dont la pente est égale à — 1/4. Cette valeur montre que le modèle adopté conduisant à l'équation (16) est vérifié. Les courbes isothermes représentent donc, les variations de log $[V_S^{\cdot\cdot}]$ en fonction de log p_{S_2} et la déviation de stœchiométrie de ces échantillons qui est importante est donnée par $\delta = [V_S^{\cdot\cdot}] + [V_S^{0}]$. Les pressions de soufre ou s'achèvent les isothermes, correspondent aux pressions d'équilibre le long de la bordure riche en plomb du domaine d'existence du sulfure de plomb.

D'autre part, des échantillons de PbS ont été retraités à 820 °C sous des pressions partielles de soufre inférieures à la pression « bordure », il apparaît alors une nouvelle phase constituée par du plomb pur liquide [5]. L'échantillon de sulfure de plomb obtenu après retraitement et trempé à 0 °C est hétérogène puisqu'il comporte du plomb pur. Comme le montre l'isotherme relative à 820 °C le nombre d'électrons déterminé sur ces échantillons est constant et égal au nombre d'électrons présents dans l'échantillon homogène de sulfure de plomb « bordure ». On peut remarquer que ce résultat peut être rapproché des résultats obtenus dans le cas de mélanges binaires de semiconducteurs pulvérulents à partir du modèle granulaire lorsque la teneur en composé le plus conducteur est très faible [12].

Détermination de l'énergie $(E_i^0 + H'_S - E_a - H_v)$ *et du quotient* $K_i^0 K_S'^0 / K_a^0 K_v^0$ (*).

L'énergie $(E_i^0 + H'_S - E_a - H_v)$ peut être déterminée à partir des positions relatives des droites de pente — 1/4 de la figure 1. En effet, en admettant que dans les expressions $K_v = K_v^0 \exp(-H_v/kT)$ et $K'_S = K_S'^0 \exp(-H'_S/kT)$ les termes K_v^0 et $K_S'^0$ ne dépendent pas de la température, l'équation (16) compte tenu des expressions des constantes K_a et K_i [3] permet d'écrire pour une même pression de soufre et pour deux températures d'équilibre T_1 et T_2 :

$$ln\,([V_S^{\cdot\cdot}]_{T_2}/[V_S^{\cdot\cdot}]_{T_1}) = (3/4)\,ln\,(T_2/T_1) - [(E_i^0 + H'_S - E_a - H_v)/2k]\,[(1/T_2) - (1/T_1)]$$

La valeur moyenne de l'énergie $(E_i^0 + H'_S - E_a - H_v)$ ainsi obtenue est égale à (2,1 ± 0,2) eV. L'ordonnée de ces mêmes droites pour une pression de soufre donnée permet de calculer

$$\log (K_i^0 K_S'^0 / K_a^0 K_v^0) = 41{,}6 \pm 0{,}3$$

le quotient $K_i^0 K_S'^0 / K_a^0 K_v^0$ étant exprimé en cm $^{-6}$ torr $^{1/2}$K $^{3/2}$.

(*) Dans une précédente publication [13] nous avons montré que la largeur de bande interdite varie avec la température suivant la relation $E_i = E_i^0 - \beta T$; la constante d'équilibre K_i s'écrit sous la forme $K_i = K_i^0 T^3 \exp(-E_i^0/kT)$ où la constante K_i^0 tient compte du terme $\exp(\beta/k)$.

b) Région des pressions de soufre les plus élevées (région III).

Dans cette région, chaque isotherme est rectiligne et sa pente est égale à + 1/4. Le modèle qui conduit à l'équation (21) est vérifié et les courbes isothermes représentent donc les variations $\log [V'_{Pb}] = f(\log p_{S_2})$: la déviation de stœchiométrie des échantillons est donnée par $\delta = [V^{x}_{Pb}] + [V'_{Pb}]$.

Cependant, l'examen de l'isotherme relative à 555 °C (fig. 1) fait apparaître un court palier qui se situe après la transition $n \rightarrow p$. Ce résultat sera discuté ultérieurement et doit être rapproché du comportement des échantillons dopés avec du cuivre. En effet, la présence de 1 ppm de cuivre dans les échantillons de PbS peut perturber les faibles valeurs des concentrations en trous obtenues dans cette région.

Les pressions de soufre où s'achèvent les droites de pente + 1/4 et qui correspondent à la bordure riche en soufre du domaine d'existence du sulfure de plomb ont pu être déterminées expérimentalement. En effet, d'après le diagramme des phases du système binaire Pb - S, qui ne fait pas ressortir l'existence d'autres composés définis plus riche en soufre que PbS, il est possible, pour préparer des échantillons dont la composition correspond à la bordure riche en soufre de retraiter ces échantillons en présence du mélange PbS + S_2 (14). L'échantillon et le mélange PbS + S_2 étant à la même température de retraitement T, la pression de soufre à l'équilibre représente pratiquement la tension de vapeur du soufre à cette température. Cependant lorsque la température T devient supérieure à 700 °C environ, cette technique n'est plus applicable à cause de la fusion du sulfure. Il est alors nécessaire d'utiliser la technique de Brebrick et Scanlon où le soufre est maintenu à une température inférieure à la température T. Une série de retraitements effectués à 820 et 895 °C a permis de déterminer la pression de soufre maximale (pression bordure) pour laquelle il n'y a pas fusion. Les variations $\log p_{S_2}$ « bordure » $= f(1/T)$ ont été représentées sur la figure 2. Ces pressions ont été calculées à partir des températures « bordure » du réservoir de soufre T_{S_2} à l'aide de la relation $\log P = 4{,}57\,679 - 3\,288{,}5/T$ (15). La courbe en traits pleins représente les données de Bloem et Kröger (5).

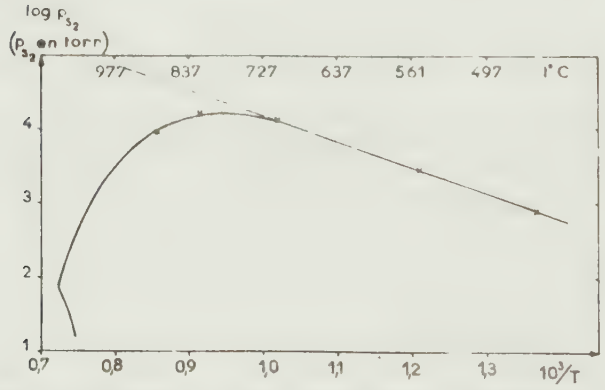


Fig. 2. — Variations de la pression de soufre en fonction de la température le long de la bordure riche en soufre du domaine d'existence du sulfure de plomb.

× nos résultats.
—— résultats de Bloem et Kröger (5).

Détermination de l'énergie $(E_a + H_v)$ *et du produit* $K_a^0 K_v^0$.

L'énergie $(E_a + H_v)$ peut être déterminée à partir des positions relatives des droites de pente + 1/4 de la figure 1. En effet, la considération de l'équation (21) compte tenu des expressions de K_a et K_v permet d'écrire pour une pression de soufre donnée et pour deux températures d'équilibre T_1 et T_2

$$\ln ([V'_{Pb}]_{T_2}/[V'_{Pb}]_{T_1}) = (3/4) \ln (T_2/T_1) - [(E_a + H_v)/2k] [(1/T_2) - (1/T_1)].$$

La valeur moyenne de l'énergie $(E_a + H_v)$ ainsi obtenue est égale à $(0{,}8 \pm 0{,}1)$ eV et l'ordonnée de ces droites pour une pression de soufre donnée permet de calculer $\log K_a^0 K_v^0 = (34{,}5 \pm 0{,}1)$ le produit $K_a^0 K_v^0$ étant exprimé en cm^{-6} $torr^{-1/2} K^{-3/2}$.

c) Région des pressions de soufre intermédiaires (région II).

L'examen de la figure 1 montre que chaque courbe d'équilibre présente dans la zone des pressions intermédiaires une discontinuité où la conductibilité du sulfure de plomb passe du type n au type p. A la pression de transition $(p_{S_2})_{n,p}$ qui est donnée par l'équation (27) correspond l'égalité $\delta = [V^{x}_{S}] + [V^{0}_{S}] - [V^{x}_{Pb}] - [V'_{Pb}] = 0$ puisque les concentrations en lacunes neutres $[V^{x}_{S}]$ et $[V^{x}_{Pb}]$ sont négligeables et puisque $n_{300\,°K} = p_{300\,°K}$. Les courbes d'équilibre doivent être symétriques par rapport à la verticale relative à la pression de transition. Ce résultat est effectivement vérifié en ce qui concerne les isothermes relatives à 820 et 895 °C mais la dissymétrie observée dans le cas des isothermes relatives à 705 et 555 °C peut être expliquée par le rôle que jouent à ce moment-là les traces de cuivre présentes dans les échantillons.

Enfin, la considération de l'équation (27) permet de représenter les variations de la pression de soufre de transition avec la température de retraitement. En effet, la représentation $\log (p_{S_2})_{n,p} = f(1/T)$ est une droite de pente $-(E_i^0 + H'_S - 2E_a - 2H_v)/k$ et dont l'ordonnée à l'origine représente la quantité $\log (K_i^0 K'^0_S / K_a^{0^2} K_v^{0^2})$. La figure 3 représente cette variation calculée à partir des valeurs numériques des énergies et des constantes déterminées précédemment dans les régions I et III. D'après ces données, on tire $(E_i^0 + H'_S - 2E_a - 2H_v) = 1{,}3$ eV et $\log (K_i^0 K'^0_S / K_a^{0^2} K_v^{0^2}) = 7{,}1$. Les pressions de transition observées expérimentalement ont été reportées sur cette même figure de même que les résultats donnés par Bloem (2) et par Brebrick et Scanlon (1). Si l'accord entre tous ces différents résultats expérimentaux est bon, on peut toutefois noter qu'ils s'écartent légèrement de la droite théo-

rique aux basses températures. Cet écart est vraisemblablement dû à la présence d'impuretés de type p contenues à l'état de traces dans les échantillons. En effet, la position de la droite théorique calculée à partir des valeurs des énergies et des constantes déduites de l'analyse des droites de pentes — 1/4 et + 1/4 nous semble justifiée car les points expérimentaux sont nombreux et la précision de leur détermination est très satisfaisante. D'autre part, on verra qu'on peut expliquer quantitativement les écarts observés en tenant compte de la présence de cuivre.

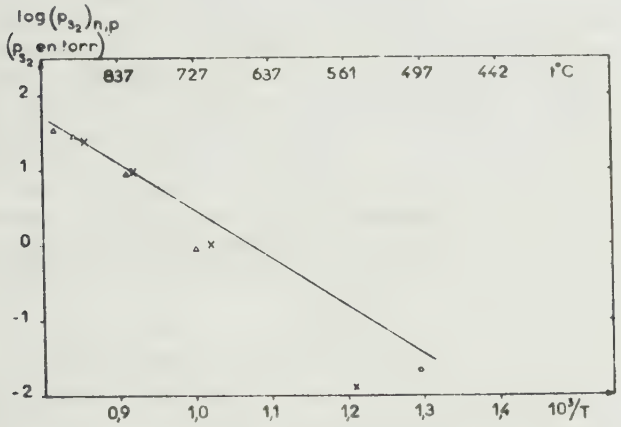


Fig. 3. — Variations de la pression de transition $(p_{S_2})_{n,p}$ en fonction de la température.

- Droite obtenue à partir de l'équation (27).
- Nos résultats expérimentaux.
- △ Résultats de Bloem (2).
- ○ Résultat de Brebrick et Scanlon (1).

II. *Variations thermiques des propriétés électroniques du sulfure de plomb pur et dopé.*

Les figures 4_A et 4_B représentent les variations thermiques du coefficient de Hall d'échantillons de sulfure de plomb de type n et de type p dans l'intervalle de température — 190 °C, + 300 °C environ.

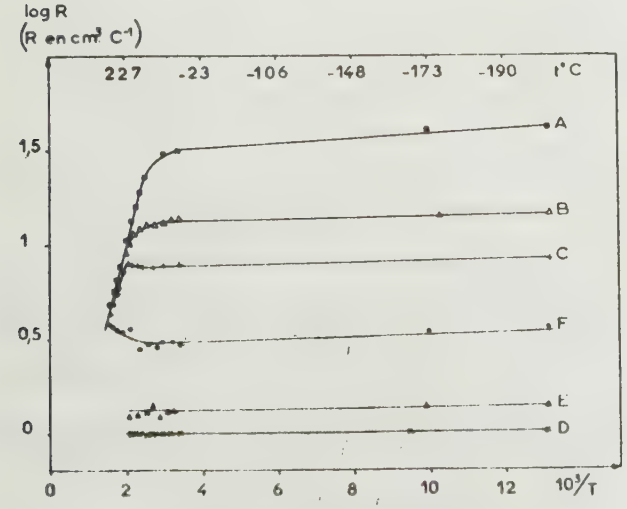


Fig. 4_A. — Variations thermiques du coefficient de Hall d'échantillons purs ou dopés de type n.

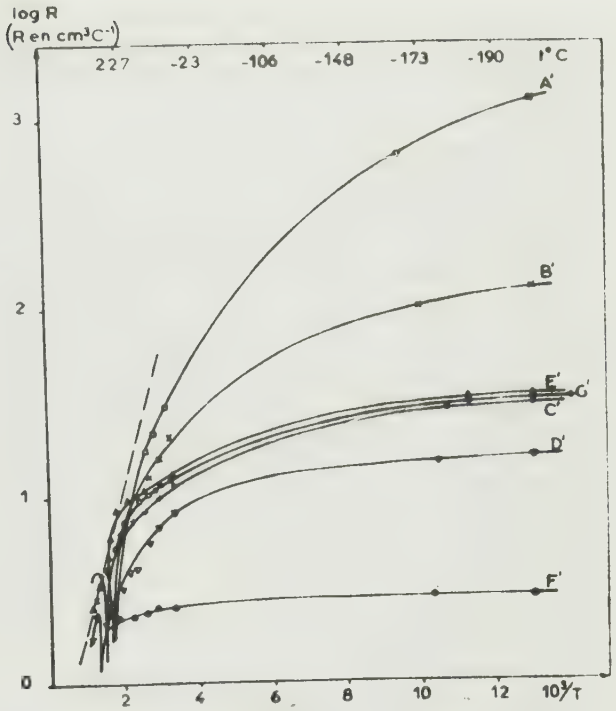


Fig. 4_B. — Variations thermiques du coefficient de Hall d'échantillons purs ou dopés de type p.

a) Étude de la conductibilité extrinsèque.

L'examen des figures 4_A et 4_B montre que dans l'intervalle de température — 190, + 200 °C les courbes log R = f(1/T) sont des droites de pente très faible propres à chaque échantillon : la conductibilité est extrinsèque. On peut constater que, quels que soient les échantillons purs ou dopés, de type n ou de type p, le coefficient de Hall est pratiquement indépendant de la température. Ce résultat, en désaccord avec les expressions théoriques (31) et (32) qui laissent prévoir une variation due au terme $T^{3/2}$, est certainement attribuable à la diffusion des porteurs de charge par les imperfections ionisées dans le cas du sulfure pur ou par les impuretés ionisées dans le cas du sulfure dopé. Ces imperfections ou impuretés présentes en grande quantité donnent naissance à des niveaux donneurs ou accepteurs très proches les uns des autres de sorte qu'ils peuvent former une bande étroite adjacente à la bande de conduction ou à la bande de valence [16] : l'énergie d'ionisation est alors quasiment nulle. Ce comportement est identique à celui des métaux et a déjà été mis en évidence dans le cas de semiconducteurs classiques tels que Si et Ge fortement dopés [17, 18].

b) Étude de la conductibilité intrinsèque.

Les courbes de variations thermiques du coefficient de Hall des échantillons de type n (fig. 4_A) présentent toutes une partie linéaire commune à des températures supérieures à environ 230 °C. A cette température, le coefficient de Hall des échantillons de type p devient négatif et sa variation est alors identique à celle des échantillons de type n. Toute-

fois les valeurs obtenues ne sont pas très précises car elles peuvent être altérées par un début de changement de composition.

Détermination du rapport des mobilités.

Les températures d'inversion T_i observées sur la figure 4_B peuvent être utilisées pour déterminer le rapport b de la mobilité des électrons à celle des trous. La valeur de b peut être calculée (4) à partir de l'expression $b^2 = 1 + \frac{b+1}{b-1}\left(\frac{R_i}{R_e}\right)_{T_i}$ où R_i représente la valeur du coefficient de HALL intrinsèque à la température T_i et R_e est le coefficient de HALL extrinsèque extrapolé à cette même température. La valeur $b = 1{,}5 \pm 0{,}1$ ainsi obtenue peut être considérée comme indépendante de la température et se trouve en bon accord avec la valeur $b = 1{,}4$ déterminée à partir de l'étude faite sur les monocristaux (1).

Détermination de la largeur de bande interdite E_i^0 *et de la constante* K_i^0.

Les valeurs des concentrations en électrons ont été calculées à partir de la relation

$$n = -(3\pi/8eR)[(b-1)/b+1)]$$

en adoptant pour b la valeur 1,5 précédemment obtenue et ont été reportées dans le diagramme $\log(n/T^{3/2}) = f(1/T)$ de la figure 5.

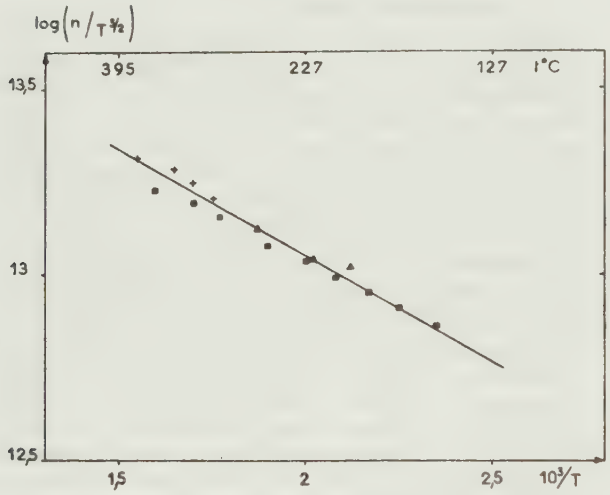


Fig. 5. — Variations de l'expression $\log(n/T^{3/2})$ en fonction de la température.

En accord avec l'expression théorique, on obtient une droite dont la pente $E_i^0/2k$ conduit à la largeur de bande interdite $E_i^0 = 0{,}25$ eV et la différence entre l'ordonnée à l'origine $ln\,(K_i^0)^{1/2} = 33{,}2$ et la valeur calculée en tenant compte des masses effectives des électrons et des trous ($m_e^* = m_h^* = 0{,}5$ m), $ln\,(K_i^0)^{1/2} = 35{,}03$ peut être expliquée par la variation de E_i avec la température suivant la loi $E_i = E_i^0 - \beta T$ où $\beta = -3{,}2.10^{-4}$ eV K^{-1}. La largeur de bande interdite obtenue alors à température ambiante est égale à 0,35 eV et se trouve ainsi en bon accord avec les résultats de BREBRICK et SCANLON (0,37 eV) (1), avec la valeur 0,35 eV déterminée par BLOEM (2) à partir de la représentation $\log(K_i/T^3) = f(1/T)$ (*) et avec les valeurs déterminées optiquement par AVERY (0,40 eV) (19), par PAUL et JONES ($0{,}29 + 3{,}7.10^{-4}$T eV) (20), par GIBSON ($0{,}28 + 4.10^{-4}$T eV) (21) et par SCANLON (0,41 eV) (22).

III. — *Résumé.*

L'étude des variations thermiques du coefficient de HALL d'échantillons frittés de sulfure de plomb permet de déterminer la constante K_i à partir de la largeur de bande interdite $E_i = (0{,}25 + 3{,}2.10^{-4}$T eV) et de la valeur $K_i^0 = 2{,}9.10^{30}$ cm^{-6}. En revanche, le coefficient de HALL étant pratiquement constant aux basses températures, il n'est pas possible de déterminer les énergies d'ionisation des imperfections; on peut simplement affirmer qu'elles sont quasiment nulles. On peut remarquer que ces grandeurs et notamment E_i^0 sont en très bon accord avec les valeurs déjà connues et dont les déterminations découlent de travaux très différents effectués tous sur des monocristaux.

L'étude des équilibres isothermes sous pression de soufre contrôlée a permis de déterminer les constantes K'_S et K_v. La figure 6 permet de comparer les valeurs de K_i et K'_S : sauf au voisinage immédiat de la température de fusion maximale (1 400 °K) du sulfure de plomb non stœchiométrique (5) on a $K_i > K'_S$; cette inégalité montre que la conductibilité du sulfure de plomb est en majeure partie

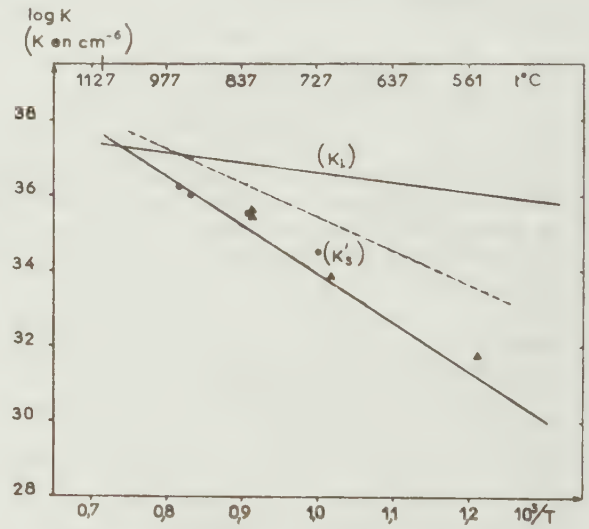


Fig. 6. — Variations des constantes K_i et K'_S avec la température.

Courbes obtenues à partir des expressions $(K_i = K_i^0 T^3 \exp(-E_i^0/kT)$; $K'_S = K'^0_S \exp(-H'_S/kT)$.

▲ Valeurs expérimentales de K'_S déduites de l'étude des échantillons de PbS dopés avec du cuivre.

● Valeurs expérimentales de K'_S déduites par BLOEM (2) de l'étude du sulfure de plomb dopé avec du bismuth, de l'argent et du cuivre.

- - - Variations de la constante $K'_S = 4.10^{44} \exp(-1{,}82/kT)$ obtenue par BLOEM (2) à partir de l'étude du sulfure de plomb pur.

(*) Les valeurs de K_i sont déduites des isothermes de concentrations relatives aux températures de 1 223, 1 200, 1 100 et 1 000 °K.

de type électronique et permet d'écrire, dans la région des pressions de soufre intermédiaires des courbes isothermes la condition d'électroneutralité sous la forme $p = n$ et non $[V'_{Pb}] = [V^{\circ}_{S}]$.

IV. — *Étude du sulfure de plomb dopé.*

a) Équilibres isothermes du sulfure de plomb dopé en fonction de la pression partielle en soufre.

Les équilibres isothermes du sulfure de plomb dopé avec du bismuth et avec du cuivre en fonction de la pression de soufre ont été étudiés à 820 °C et représentés dans le diagramme log n ou log $p = f(\log p_{S_2})$ de la figure 7. A titre comparatif l'isotherme relative à 820 °C obtenue avec le sulfure de plomb pur a été également reportée sur cette figure.

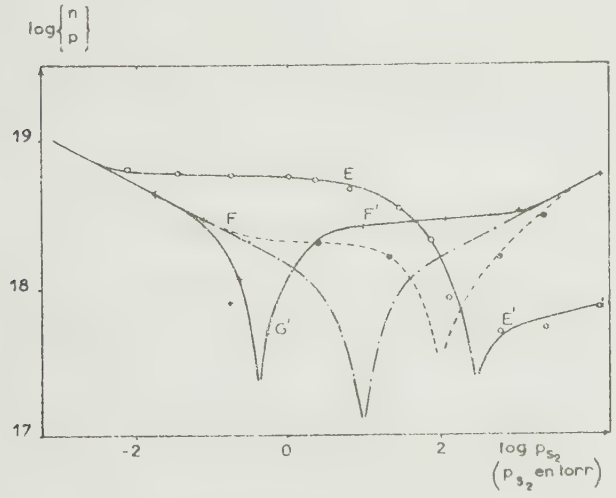


Fig. 7. — Équilibres isothermes à 820 °C sous pression de soufre contrôlée.
---- ·—·— PbS pur.
○ PbS + 5,5.10¹⁸ Bi.
● PbS + 2,0.10¹⁸ Bi.
+ PbS + 3,0.10¹⁸ Cu.

Comme le sulfure de plomb pur, le sulfure de plomb dopé avec du bismuth ou avec du cuivre présente une conductibilité de type n aux plus faibles pressions de soufre et une conductibilité de type p aux plus fortes pressions. On peut toutefois remarquer que la région de conductibilité de type n est plus importante lorsque le sulfure est dopé avec du bismuth et que la région de conductibilité de type p est plus importante lorsque le sulfure est dopé avec du cuivre : les pressions de transition $n \rightleftarrows p$ du sulfure de plomb dopé avec du bismuth et du cuivre sont respectivement supérieure et inférieure à la pression de transition du sulfure pur.

1° *Région des pressions de soufre extrêmes.*

L'examen de la figure 7 permet de remarquer que les courbes d'équilibre relatives au sulfure de plomb pur et au sulfure dopé ont en commun leurs parties extrêmes qui sont des droites de pente — 1/4 et + 1/4, seule fait exception la courbe relative à PbS + Bi aux plus fortes pressions de soufre. Par conséquent, le comportement des échantillons de PbS pur ou dopé est en général identique dans la région des pressions de soufre extrêmes et les équations (16) et (24) décrivent bien aussi les variations log n ou log p en fonction de la pression de soufre pour les échantillons de sulfure de plomb dopé.

En ce qui concerne les échantillons de sulfure de plomb dopé avec du bismuth, on constate que dans la région des plus fortes pressions de soufre la concentration en trous varie peu lorsque p_{S_2} croît. Cette variation ne peut pas être expliquée par un phénomène cinétique car la durée de certains retraitements dans cette région a été de sept jours et les valeurs de p alors obtenues sont reproductibles et très voisines de celles observées après des retraitements de durée normale (deux jours). Les valeurs pratiquement constantes de p ne peuvent pas être expliquées par la présence d'associations du type $(Bi_{Pb}V_{Pb})^{\times}$ qui ne modifierait pas la valeur + 1/4 de la pente. En revanche, il serait possible d'envisager la formation d'une microphase solide de Bi_2S_3 puisque la concentration en atomes Bi^{3+} est importante ($\sim 6.10^{18}$ cm $^{-3}$) et la pression de soufre élevée : le nombre de porteurs déterminé après trempe à température ambiante se rapporte donc à un mélange binaire de semiconducteurs PbS et Bi_2S_3. Des travaux entrepris au laboratoire montrent que le sulfure de bismuth présente toujours une conductibilité de type n correspondant à un excès de bismuth par rapport à la composition stœchiométrique et les retraitements sous fortes p_{S_2} permettent de préparer des échantillons de composition proche de la stœchiométrie (3.10^{16} électrons cm $^{-3}$ à 600 °C). Des deux semiconducteurs en présence, PbS est donc le plus conducteur et le nombre de porteurs presque constant (6.10^{17} trous cm^{-3}) obtenu en fonction de la pression de soufre correspond vraisemblablement à la composition du sulfure de plomb préparé en l'absence de Bi_2S_3 : on peut remarquer que cette invariance peut être expliquée en adoptant pour ce mélange le modèle des couches superposées qui est valable lorsque la teneur en composé le plus conducteur est très grande. Ce résultat qui doit être rapproché de celui obtenu dans le cas du mélange PbS + Pb (§ C-I-*a*) confirme les conclusions de Cherville ([12]).

Il semble toutefois que ce comportement soit particulier aux échantillons PbS + Bi fortement dopés car des retraitements effectués dans cette région de pressions de soufre sur des échantillons de PbS dopés avec seulement 2.10^{18}Bi confirment les résultats de Bloem ([2]) relatifs à PbS + 1.10^{18}Bi et la validité de l'équation (24). En effet, l'isotherme de 820 °C tracée en tirets sur la figure 7 fait apparaître dans la région des plus fortes p_{S_2} des valeurs de log p très voisines de celles obtenues avec les échantillons de PbS purs ou dopés avec du cuivre.

2° *Région de valence contrôlée. Pressions de transition.*

Les isothermes de 820 °C relatives à PbS + Bi et PbS + Cu présentent chacune un palier qui se

situe respectivement avant et après les pressions de transition. La concentration en électrons et la concentration en trous qui correspondent aux paliers de l'isotherme de PbS + Bi et de l'isotherme PbS + Cu sont respectivement égales à $5{,}5.10^{18}$ cm^{-3} et 3.10^{18} cm^{-3}. Ces valeurs représentent les quantités de bismuth et de cuivre (*) introduites dans le sulfure de plomb et montrent en particulier que les centres formés $Bi^{\times}_{Pb}$ et $Cu^{\times}_{Pb}$ jouent respectivement le rôle de simple donneur et de simple accepteur d'électrons et que ces centres sont tous ionisés à température ambiante : ce dernier résultat confirme qualitativement les très faibles valeurs des énergies d'ionisation.

Détermination de la constante K'_S.

La considération des valeurs des pressions de transition (fig. 7) du sulfure de plomb pur $p^{I}_{S_2}$, du sulfure de plomb dopé avec du cuivre $p^{II}_{S_2}$ et du sulfure de plomb dopé avec du bismuth $p^{III}_{S_2}$ et des équations (27), (50) et (43) permet de calculer K'_S à 820 °C. En effet, $\Delta[\log p_{S_2}]_I^{II}$ s'écrit en tenant compte des expressions (50) et (27)

$$\Delta [\log p_{S_2}]_I^{II} = -1{,}4 = \log (K'_S/[Cu'_{Pb}]^2)$$

d'où en adoptant pour $\log [Cu'_{Pb}]$ la valeur 18,45 on obtient $K'_S = 3{,}2.10^{35}$cm^{-6}. De même, on a à partir des équations (27) et (43)

$$\Delta [\log p_{S_2}]_I^{III} = 1{,}5 = \log ([Bi^0_{Pb}]^2/K'_S)$$

et en tenant compte de la valeur $\log [Bi^0_{Pb}] = 18{,}75$ on obtient $K'_S = 1.10^{36}$ cm^{-6} (**).

La détermination de K'_S à 820 °C peut être également faite à partir de la considération de l'étendue de la région de valence contrôlée obtenue dans le cas du sulfure de plomb dopé avec du cuivre. En effet, les pressions de soufre inférieure et supérieure qui délimitent cette région sont obtenues respectivement à partir des équations (48) et (49) et des équations (49) et (24) : l'étendue de la région de valence contrôlée est égale à $\Delta[\log p_{S_2}] = \log ([Cu'_{Pb}]^4/K'^2_S) = 2{,}5$ d'où on obtient $K'_S = 4.10^{35}$ cm^{-6}.

Enfin, l'isotherme de 555 °C présente, dans la région de conductibilité de type p, un court palier (fig. 1) correspondant à $p = 1{,}2.10^{17}$ cm^{-3}; cette valeur peut fort bien être expliquée par la présence d'environ 1 ppm de cuivre dans les échantillons, décelée par spectroscopie d'émission. Il est possible de calculer comme précédemment la constante K'_S à 705 °C et à 555 °C à partir de l'écart $\Delta[\log p_{S_2}]$ entre la pression de transition réellement observée et la pression de transition que l'on observerait si le sulfure de plomb était pur et qui correspond à l'intersection des droites de pentes $-1/4$ et $+1/4$ ($\delta = 0$). On a ainsi : $K'_S(705\ ^{\circ}C) = 8{,}7.10^{33}$cm^{-6}, $K'_S(555\ ^{\circ}C) = 5{,}6.10^{31}$cm^{-6}.

Dans le diagramme $\log K'_S = f(1/T)$ de la figure 6, les différentes valeurs de K'_S qui viennent d'être déterminées à 555, 705 et 820 °C ont été reportées. Les résultats de Bloem [2] obtenus à partir du sulfure de plomb dopé avec du bismuth, de l'argent et du cuivre ont également été indiqués sur cette figure, de même que la variation $K'_S = 4\,10^{44} \exp(-1{,}82/kT)$ déduite par cet auteur de l'étude du sulfure de plomb pur. L'examen de cette figure montre que les valeurs de K'_S déterminées expérimentalement par Bloem et par nous-mêmes à partir du sulfure de plomb dopé sont en bon accord et de plus correspondent bien aux valeurs de la droite calculée à partir des données que nous avons obtenues avec les échantillons purs. Toutefois la légère discordance observée entre ces valeurs et la droite en tirets déduite par Bloem de l'étude du sulfure pur peut s'expliquer par la présence à l'état de traces d'impuretés de type p qui se manifeste par une légère dissymétrie de l'isotherme basse température obtenue par cet auteur.

D. — Domaine d'existence du sulfure de plomb.

Puisque le diagramme des phases du système binaire Pb — S ne fait pas ressortir l'existence de composés définis autres que PbS, il est possible de fixer la composition des échantillons de PbS sur les bordures riche en plomb et riche en soufre du domaine d'existence en retraitant ces échantillons respectivement en présence des mélanges (PbS + Pb) et (PbS + S_2). Ces retraitements ont donc été effectués à différentes températures en utilisant la technique mise au point par Albers pour l'étude du sulfure d'étain [14].

1° *Bordure riche en plomb.*

Les valeurs des concentrations en électrons déterminées à température ambiante à partir du coefficient de Hall des échantillons portés à l'équilibre en présence du mélange PbS + Pb puis rapidement trempés confirment la validité du modèle électronique adopté aux faibles pressions de soufre puisque ces valeurs sont situées de façon très satisfaisante sur les droites de pente $-1/4$ des isothermes (fig. 1). La concentration en électrons est donc égale à la concentration en lacunes de soufre ionisées $[V^{\circ}_S]$, et la déviation de stœchiométrie de ces échantillons est donnée par $\delta = [V^{\circ}_S] + [V^{\times}_S]$. De plus, la courbe de variations thermiques du coefficient de Hall d'un échantillon « bordure » D (fig. 4_A) qui est horizontale, montre que le nombre d'électrons déterminé à température ambiante représente aussi le nombre d'électrons présents à la température d'équilibre et que par conséquent, la concentration en lacunes neutres $[V^{\times}_S]$ est négligeable. La bordure riche en plomb peut être construite à partir de la relation $\delta = [V^{0}_S]$ et la courbe

(*) L'analyse par spectroscopie d'émission sur deux échantillons de PbS + Cu permet de confirmer la présence de 3.10^{18} atomes de cuivre par cm^3 dans le réseau du sulfure. En revanche, il n'est pas possible de doser le bismuth pour des raisons techniques.

(**) La valeur ainsi déterminée est vraisemblablement un peu trop élevée car le phénomène anormal explicable par l'apparition de la microphase Bi_2S_3 a certainement pour effet de diminuer la pression de transition du sulfure PbS + Bi.

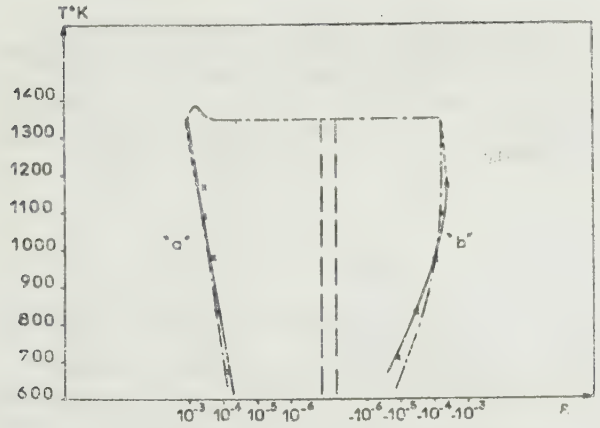


Fig. 8. — Domaine d'existence du sulfure de plomb.
× Nos résultats expérimentaux.
----- Bordure riche en plomb et riche en soufre calculées respectivement à partir des équations (16) et (24).
—.— Domaine d'existence construit par Bloem et Kröger (5).

« *a* » de la figure 8 représente cette bordure en utilisant comme variable le nombre d'atomes de plomb en excès par rapport à la composition stœchiométrique $\varepsilon = 5{,}9.10^{-23}\delta$.

2° *Bordure riche en soufre.*

On peut constater sur la figure 1, comme précédemment, que les valeurs « bordure » des concentrations en trous sont situées, aux erreurs expérimentales près sur les droites de pente + 1/4. Ces valeurs ont été déterminées à 555 et 705 °C au moyen de la technique d'Albers applicable à ces températures (§ C-I-*b*) et à 820 et 895 °C au moyen de la technique de Brebrick et Scanlon puisque la pression « bordure » est inférieure à la tension de vapeur du soufre à ces températures (fig. 2). Le modèle électronique adopté aux fortes p_{S_2} se trouve donc vérifié et par conséquent la déviation de stœchiométrie des échantillons ainsi préparés est donnée par $\delta = [V'_{Pb}] + [V^{\times}_{Pb}]$, expression qui compte tenu de la très faible énergie d'ionisation des lacunes de plomb peut s'écrire $\delta = [V'_{Pb}]$. La courbe « *b* » de la figure 10 représente la bordure riche en soufre déterminée à partir de cette relation à différentes températures.

Les courbes « *a* » et « *b* » qui viennent d'être tracées en traits pleins à partir des résultats expérimentaux entre 400 et 895 °C ne peuvent être étudiées expérimentalement à des températures supérieures à cause de la fragilité des échantillons. Elles peuvent néanmoins être calculées respectivement à partir des équations (16) et (24), des valeurs des pressions « bordure » données par Bloem et Kröger (5) et des constantes K_i, K'_S, K_a et K_v déjà déterminées. La partie des courbes « *a* » et « *b* » ainsi calculée a été représentée en traits tirets (- - - - -) sur la figure 8. Les résultats de Bloem et Kröger (5) déduits de mesures de pouvoir thermoélectrique sur des monocristaux ont été également reportés sur cette figure (courbes : —.—.). On peut remarquer que l'accord est très satisfaisant d'autant plus que nos résultats sont issus d'une technique différente, l'effet Hall et surtout qu'ils se rapportent à des mesures effectuées sur des échantillons frittés.

E. — Résumé des résultats.

Le tableau I résume les valeurs numériques obtenues pour les constantes K° et les énergies E ou H

TABLEAU I

Résumé des constantes et des énergies associées aux principaux équilibres entre imperfections contenues dans le sulfure de plomb.

Équilibre	K	K°	E ou H	
			Nos résultats	Résultats obtenus sur des monocristaux
$V^{\times}_S \rightleftarrows V_S^0 + e'$; E_b	$K_b = K_b^0 T^{3/2} e^{-E_b/kT}$	$3{,}13.10^{15}$ (*)	≈ 0	0,03 (1)
$V^{\times}_{Pb} \rightleftarrows V'_{Pb} + h^0$; E_a	$K_a = K_a^0 T^{3/2} e^{-E_a/kT}$	$3{,}13.10^{15}$ (*)	≈ 0	0,001 (1)
$O \rightleftarrows e' + h^0$; E_i	$K_i = K_v^0 T^3 e^{-E_i^0/kT}$	$7{,}3.10^{28}$ (**)	0,25	≈ 0,28 (***) (19, 20, 21)
$\frac{1}{2} S_2(g) \rightleftarrows S^{\times}_S(c) + V^{\times}_{Pb}$; H_v	$K_v = K_i^0 e^{-H_v/kT}$	$1{,}0.10^{19}$	0,8	
$O \rightleftarrows V_S^0 + V'_{Pb}$; H'_S	$K'_S = K'^0_S e^{-H'_S/kT}$	$1{,}7.10^{47}$	2,65	1,78 (6)
$O \rightleftarrows V^{\times}_S + V^{\times}_{Pb}$; H_S	$K_S = K_S^0 e^{-H_S/kT}$	$4{,}2.10^{46}$	2,91	2,5 (6)
$Bi^{\times}_{Pb} \rightleftarrows Bi^0_{Pb} + e'$; E_{fd}	$K_{fd} = K^0_{fd} T^{3/2} e^{-E_{fd}/kT}$	$8.6.10^{14}$ (*)	≈ 0	
$Cu^{\times}_{Pb} \rightleftarrows Cu'_{Pb} + h^0$; E_{fa}	$K_{fa} = K^0_{fa} T^{3/2} e^{-E_{fa}/kT}$	$8{,}6.10^{14}$ (*)	≈ 0	

(*) Les valeurs de K_a^0, K_b^0, K_{fd}^0 et K_{fa}^0 sont calculées à partir des expressions théoriques et tiennent compte de la valeur des masses effectives $m_e^* = m_h^* = 0{,}5$ m. Nous avons supposé pour le calcul des constantes K^0_{fd} et K^0_{fa} que la valeur de ces masses effectives n'était pas affectée par la présence des centres Bi^0_{Pb} ou Cu'_{Pb}.

(**) La valeur $K_i^0 = 7{,}3.10^{28}$ est expérimentale : elle tient compte du facteur $e^{3\beta}$ provenant de la variation de la largeur de bande interdite avec la température ($\beta = -3{,}2\ 10^{-4}$ eV K^{-1}) et de la valeur des masses effectives m_e^* et m_h^*.

(***) Cette valeur est déduite des résultats obtenus à température ambiante $E_i \approx 0{,}10$ eV à partir de la relation $E_i = E_i^0 - \beta T$ avec $\beta = -4\ 10^{-4} T$ eV.K^{-1}.

associées aux différents équilibres intervenant entre imperfections atomiques et électroniques. Elles peuvent être comparées à quelques résultats obtenus par d'autres auteurs sur des monocristaux de sulfure de plomb.

Conclusions.

L'étude des équilibres isothermes sous pression de soufre contrôlée d'échantillons frittés de sulfure de plomb pur et dopé a été faite. Les résultats, en accord avec ceux obtenus sur des monocristaux par d'autres auteurs, permettent de confirmer les conclusions de Bloem et Kröger selon lesquelles le sulfure de plomb comporte des lacunes de soufre et des lacunes de plomb simplement ionisées. Les constantes associées aux différents équilibres entre imperfections ont été obtenues : les déterminations de la constante de Schottky faites à partir de l'étude des sulfures de plomb pur et dopé sont en bon accord et permettent de préciser les valeurs obtenues lors des travaux antérieurs.

Le domaine d'existence du sulfure de plomb a été construit en déterminant expérimentalement par effet Hall la déviation de stœchiométrie le long des bordures riche en plomb et riche en soufre. Cette construction se trouve en excellent accord avec celle donnée par Bloem et Kröger à partir de mesures de pouvoir thermoélectrique effectuées sur des monocristaux.

Les propriétés d'échantillons hétérogènes préparés au delà des bordures du domaine d'existence ont été sommairement étudiées. Les résultats obtenus ont pu être expliqués à la lumière des travaux de Cherville relatifs aux mélanges des semiconducteurs pulvérulents.

Enfin l'étude des propriétés électroniques en fonction de la température a permis de confirmer les résultats obtenus sur des monocristaux : à savoir que les énergies d'ionisation des imperfections et des atomes étrangers Bi^{x}_{Pb} et Cu^{x}_{Pb} sont pratiquement nulles. Certaines grandeurs caractéristiques du sulfure de plomb telles que le rapport de la mobilité des électrons à celle des trous et la largeur de bande interdite ont pu être précisées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. F. Brebrick et W. W. Scanlon. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 598.
(2) J. Bloem. — *Philips. Res. Rep.*, 1956, **11**, 273.
(3) A. Lichanot et S. Gromb. — *J. chim. Phys.*, 1970, **67**, 1239.
(4) A. Lichanot et S. Gromb. — *J. phys. Chem. Solids*, (sous presse).
(5) J. Bloem et F. A. Kröger. — *Z. phys. Chem.* (Frankfurt), 1956, **7**, 1.
(6) F. A. Kröger. — *The Chemistry of Imperfect crystals*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964, (6_1), 493; (6_2), 453; (6_3), 606; (6_4), 500.
(7) K. Jellinek et A. Deubel. — *Z. Elektrochem.*, 1929, **35**, 451.
(8) J. Bloem et F. A. Kröger. — *Philips. Res. Rep.*, 1957, **12**, 281.
(9) J. Bloem et F. A. Kröger. — *Philips. Res. Rep.*, 1957, **12**, 303.
(10) H. G. Smolczyk. — *Z. Elektrochem*, 1954, **58**, 263.
(11) V. S. Andramonov, N. S. Baryshev et I. S. Avery'anov. — *Sov. Phys. Solid. State*, 1963, **4**, 1626.
(12) J. Cherville. — *Thèse*, Bordeaux, 1966.
(13) A. Lichanot et S. Gromb. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1970, **270**, 131.
(14) W. Albers et H. J. Vink. — *Chemisch. Weekblad*, 1964, **61**, 61.
(15) P. Pascal. — Nouveau traité de Chimie Minérale, Masson et Cie, Paris, 1961, XIII, 1er fascicule, 789.
(16) J. S. Blakemore. — *Semiconductor statistics*, Pergamon Press, 1962, p. 168.
(17) G. L. Pearson et J. Bardeen. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 865.
(18) Debye et Conwell. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 693.
(19) D. G. Avery. — *Proc. Phys. Soc.* (London), 1954, *B* **67**, 2.
(20) W. Paul et R. V. Jones. — *Proc. Phys. Soc.* (London), 1953, *B* **66**, 194.
(21) A. F. Gibson. — *Proc. Phys. Soc.* (London), 1952, *B* **65**, 378.
(22) W. W. Scanlon. — *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 47.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*. —Dépôt légal 2e trimestre 1971. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT. *Imprimé en France.*

B - RESISTIVITE DU SULFURE DE PLOMB PUR ET DOPE

Introduction

Nous avons vu, conformément aux résultats d'autres auteurs dont PUTLEY (8), HUTSON (4), MILLER (6) et VOLGER (11) que la valeur du coefficient de Hall d'un échantillon polycristallin ou fritté est analogue à celle déterminée sur un monocristal de même composition et de même pureté. Par contre, la résistivité d'un échantillon polycristallin ou fritté de PbS est supérieure à celle du monocristal surtout dans la région des basses températures où, comme le souligne PUTLEY (8), les variations thermiques de la résistivité des frittés sont opposées à celles de la résistivité des monocristaux. Un tel comportement est imputable à la mobilité des porteurs de charge dont la trop faible valeur dépend essentiellement des nouvelles imperfections créées par les joints de grains entre cristallites.

Dans ce qui suit, nous nous sommes proposés d'examiner parallèlement à l'étude du coefficient de Hall, les variations de la résistivité et de la mobilité des porteurs en fonction de la pression partielle en soufre et de la température afin de comparer le comportement de ces grandeurs avec celui déjà bien connu des monocristaux et afin de préciser dans quelles mesures les données recueillies sur les frittés peuvent être considérées comme caractéristiques du composé.

Résultats expérimentaux et discussion

I - EQUILIBRES ISOTHERMES DU SULFURE DE PLOMB PUR ET DOPE EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE EN SOUFRE

a) Etude de la résistivité

La résistivité des échantillons frittés de sulfure de plomb pur ou dopé, retraités sous pression de soufre contrôlée puis trempés, a été déterminée

simultanément au coefficient de Hall. La figure 9 représente les variations de la résistivité en fonction de la pression partielle en soufre pour les températures d'équilibre de 705, 820 et 895°C en ce qui concerne le sulfure pur et pour la température de 820°C en ce qui concerne le sulfure dopé avec du bismuth ou du cuivre.

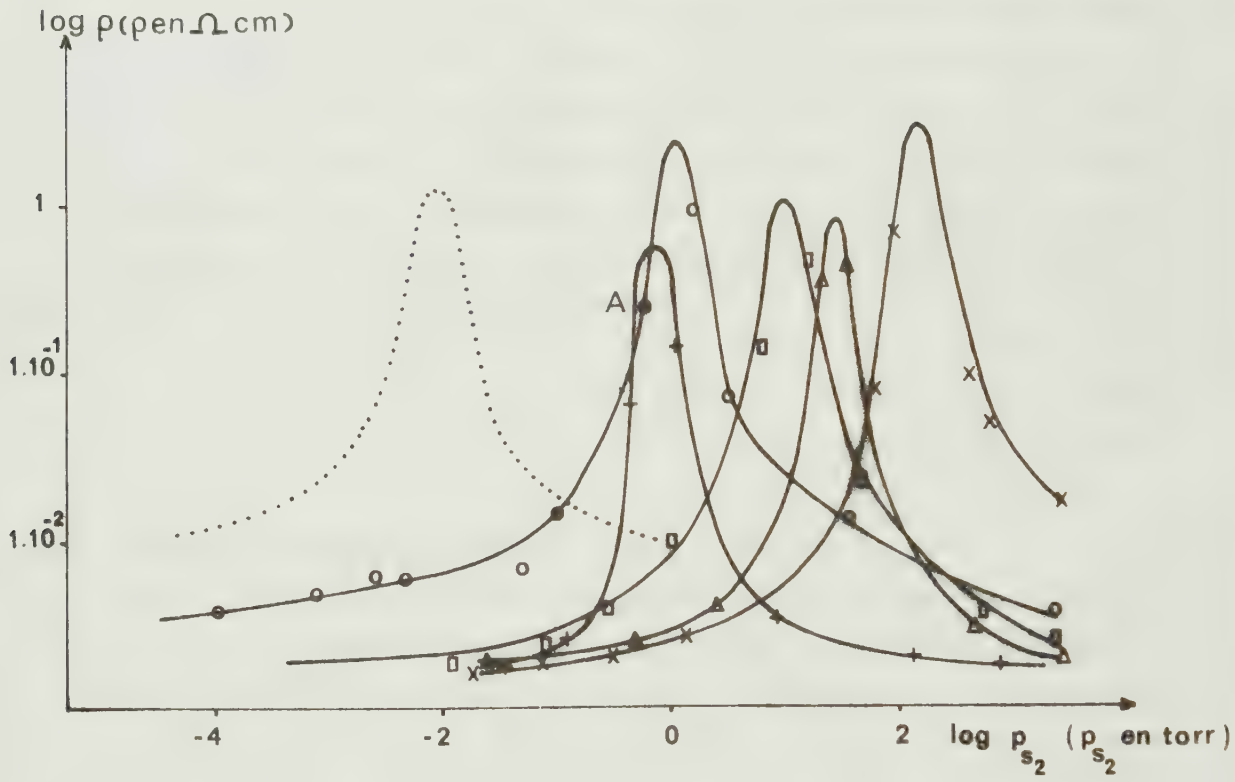


Fig. 9. - Variations de la résistivité en fonction de la pression partielle en soufre

- o sulfure de plomb pur retraité à 705°C
- ▯ sulfure de plomb pur retraité à 820°C
- Δ sulfure de plomb pur retraité à 895°C
- \+ sulfure de plomb dopé avec du Cu retraité à 820°C
- × sulfure de plomb dopé avec du Bi retraité à 820°C
- ..... Résultats de BREBRICK et SCANLON obtenus sur des monocristaux de PbS pur retraités à 500°C.

L'examen de cette figure montre que les variations de la résistivité des échantillons purs ou dopés sont identiques. *Dans la région des faibles* p_{S_2}, la résistivité des échantillons, qui sont de type n, est très faible et croît très légèrement quand la pression partielle en soufre augmente c'est-à-dire au fur et à mesure que la composition de l'échantillon se rapproche de la composition stoechiométrique. La résistivité des échantillons est au contraire importante dans la *région des pressions intermédiaires* et toutes les courbes présentent un maximum très prononcé pour la pression de soufre de transition $(p_{S_2})_{n,p}$ déterminée par effet Hall (figures 1 et 7). On peut constater que la résistivité maximale des échantillons est du même ordre de grandeur et voisine de 1 Ω.cm quelle que soit la température de retraitement : cette valeur caractérise la résistivité des échantillons de sulfure de plomb pur de composition stoechiométrique. Enfin, *dans la région des plus fortes* p_{S_2}, la résistivité des échantillons, qui sont de type p, décroît lentement lorsque la pression de soufre augmente. Les valeurs de la résistivité sont très faibles mais toutefois supérieures à celles observées pour les échantillons de type n dans la région des faibles pressions de soufre.

D'autre part, la figure 9 permet aussi de constater l'analogie de comportement de la résistivité de nos échantillons frittés avec celui déterminé par BREBRICK et SCANLON (3) sur des monocristaux de sulfure pur (courbe en pointillés). Ce résultat est très remarquable d'autant plus que les valeurs obtenues sont tout à fait comparables à celles observées par ces auteurs pour la température d'équilibre de 500°C. Il existe cependant une légère différence en ce sens que la courbe donnée par BREBRICK et SCANLON est symétrique entrainant ainsi des résistivités identiques pour les cristaux de type n et p dont la déviation de stoechiométrie est importante alors que les valeurs de la résistivité de nos échantillons de type p (5.10^{-3} Ω.cm) sont légèrement supérieures à celles des échantillons de type n (3.10^{-3} Ω.cm).

b) Etude de la mobilité de Hall à température ambiante

La mobilité de Hall μ_H étant définie à partir de la relation $\mu_H = R/\rho$ peut être calculée à température ambiante puisque les déterminations de R et de ρ sont elles mêmes faites à température ambiante après trempe des échantillons. Les valeurs de ρ sont données sur la figure 9 tandis que celles

de R correspondent aux valeurs de n ou p rapportées sur les figures 1 (sulfure pur) ou 7 (sulfure dopé). Dans la région des plus faibles et des plus importantes pressions de soufre, c'est-à-dire pour les échantillons de sulfure de type n et de type p dont la déviation de stoechiométrie est importante, la mobilité de Hall peut être calculée avec précision puisque les déterminations de R et ρ sont elles mêmes précises. La mobilité μ_H relative aux échantillons de type n est égale à 610 $cm^2.V^{-1}.sec^{-1}$ puisque la valeur moyenne de n (isothermes 820 et 895°C) est égale à 4.10^{18} cm^{-3} ($R = 1,85\ cm^3.C^{-1}$) et la valeur moyenne de la résistivité est de 3.10^{-3} Ω.cm. Pour les échantillons de type p on a de même $p_{moyen} = 3.10^{18}\ cm^{-3}$ ($R = 2,45\ cm^3.C^{-1}$), $\rho = 5.10^{-3}$ Ω.cm d'où la mobilité de Hall est égale à 490 $cm^2.V^{-1}.sec^{-1}$. En ce qui concerne les échantillons dopés, la valeur de la mobilité de Hall est bien plus faible dans les régions de valence contrôlée puisque, pour des valeurs de ρ comparables avec les précédentes, on a des valeurs de n (PbS + Bi) ou de p (PbS + Cu) bien plus élevées c'est-à-dire des valeurs de R bien plus faibles, (figure 7). De même la mobilité de Hall relative aux échantillons dont la déviation de stoechiométrie est faible est très inférieure aux valeurs précédemment données par exemple pour l'échantillon A on a $\mu_H = 130\ cm^2.V^{-1}.sec^{-1}$.

Il est assez remarquable de noter le bon accord entre ces valeurs de 610 et 490 $cm^2.V^{-1}.sec^{-1}$ et les valeurs publiées pour les monocristaux* (1), (2) et (9) etc. De plus ces valeurs vérifient avec une precision convenable le rapport des mobilités b = 1,4 déterminé par BREBRICK et SCANLON et b = 1,5 * déterminé par nous mêmes à partir des températures d'inversion T_i du coefficient de Hall. En revanche, les faibles valeurs de μ_H relatives à nos échantillons dont la déviation de stoechiométrie est faible sont en désaccord avec les valeurs correspondantes publiées pour les monocristaux qui sont voisines de 500 $cm^2.V^{-1}.sec^{-1}$.

---

* ALLGAIER et SCANLON (2) ont déterminé en 1958 les valeurs moyennes
$\mu_H \approx 550\ cm^2.V^{-1}.sec^{-1}$ pour des échantillons de type n ($n \approx 5.10^{18}$ cm^{-3}) et
$\mu_H \approx 610\ cm^2.V^{-1}.sec^{-1}$ pour des échantillons de type p ($p \approx 2,4.10^{18}$ cm^{-3})
valeurs conduisant à b = 0,9. Ce résultat est en désaccord avec la valeur b = 1,4 précédemment proposée par SCANLON (3). Nos travaux confirment cependant que la mobilité des électrons est supérieure à celle des trous, résultat qui nous semble parfaitement cohérent.

I - VARIATIONS THERMIQUES DE LA RESISTIVITE ET DE LA MOBILITE DE HALL

a) Etude de la résistivité

Les figures 10 représentent les variations thermiques de la résistivité d'échantillons de sulfure de plomb pur et dopé de type n (figure 10 a) et de type p (figure 10 b) dont les variations du coefficient de Hall ont déjà été rapportées (figures 4a et 4b). Dans l'intervalle de température étudié +20°C

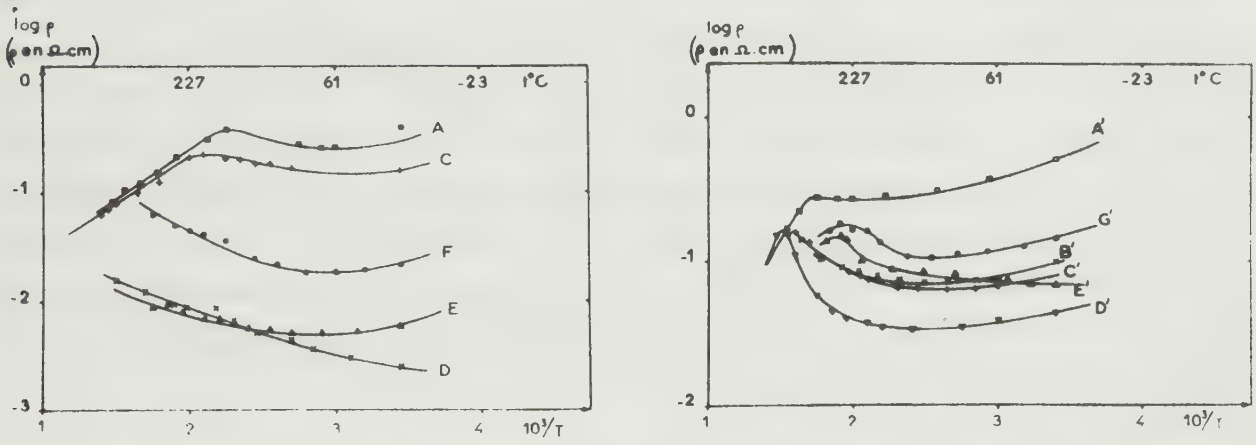


Fig. 10 - Variations thermiques de la résistivité des échantillons de sulfure de plomb pur et dopé

10a - PbS type n 10b - PbS type p

300°C, aucun changement notable de composition n'a été observé puisque des réchauffements et des refroidissements successifs du même échantillon permettent de décrire la même courbe.

L'examen de ces deux figures fait apparaître le domaine de conductibilité intrinsèque pour des températures supérieures à 230°C en accord avec les résultats d'effet Hall. Dans cette région, la résistivité varie avec la température suivant la loi approchée $\rho = A \exp E_i^\circ/2kT$ et la valeur de la pente des droites permet de déterminer la largeur de bande interdite. On obtient ainsi E_i° = 0,38 eV d'après la droite de la figure 10a et E_i° = 0,44 eV (valeur très imprécise à cause du nombre insuffisant de points expérimentaux) d'après la droite de la figure 10b.

On peut constater que ces valeurs bien qu'approchées sont nettement supérieures à la valeur E_i° = 0,25 eV mise en évidence par effet Hall. Ce désaccord peut être expliqué en remarquant que le domaine de conductibilité intrinsèque de la résistivité n'apparaît sur les figures 10 que pour les échantillons A, B, C et A' dont la déviation de stoechiométrie est faible. Or ces échantillons sont caractérisés par une mobilité de Hall anormalement basse ; il se peut donc que les imperfections entre les joints de grains telles que barrières de potentiel (7), ou les régions de charge d'espace (10) ont une influence importante précisément dans le cas des échantillons frittés dont les cristallites de PbS possèdent un petit nombre d'imperfections ou de porteurs c'est-à-dire une faible déviation de stoechiométrie : un tel résultat a déjà été formulé par VOLGER (11) et MILLER (6) en ce qui concerne le comportement du coefficient de Hall. Cette explication trouverait sa justification dans la mesure ou le domaine de conductibilité intrinsèque de la résistivité pourrait être étudié avec des échantillons dont la déviation de stoechiométrie est importante : dans le cas du PbS la décomposition rapide du sulfure à partir de 300°C empêche cette étude.

L'analyse des courbes dans le domaine de conductibilité extrinsèque montre que le comportement de l'échantillon D dont la déviation de stoechiométrie importante est égale à 6.10^{18} cm^{-3} est tout à fait semblable à celui des monocristaux puisque leur résistivité décroît continuellement de 450°K à 50°K puis reste pratiquement constante jusqu'à 4,2°K (1)(2). Par contre le comportement des autres échantillons est caractéristique de leur nature frittée et analogue à celui déjà rapporté par PUTLEY (9) lors de l'étude des échantillons polycristallins ou frittés.

b) Etude de la mobilité de Hall

La figure 11 représente dans le diagramme $\log \mu_H = f(\log T)$ les variations thermiques de la mobilité de Hall à la fois pour les échantillons de type n et de type p.

Bibl. p. III-33

On peut remarquer que toutes les courbes sauf celles qui sont relatives aux échantillons A et C dont la déviation de stoechiométrie est très faible, présentent une partie rectiligne jusqu'à 40°C environ. Ces droites sensiblement parallèles et très voisines traduisent une loi de variation de la forme $\mu_H = kT^n$ avec $n = -3$. Cette valeur est en accord avec la valeur -2,5 (5) mise en évidence lors de l'étude des monocristaux, dans le domaine des hautes températures qui s'étend jusqu'à 50°K environ (2), (9) : elle caractérise le domaine intrinsèque de la mobilité où la diffusion des porteurs de charge se fait à la fois à partir des vibrations thermiques et optiques du réseau puisque le sulfure de plomb est partiellement ionique. En revanche, la valeur presque constante de μ_H qu'on obtient à des températures inférieures à 40°C traduit une interaction des porteurs avec les imperfections ionisées : on doit remarquer que cette interaction intervient également dans le cas des monocristaux mais pour des températures inférieures à 50°K. Seul l'échantillon D possède un comportement intrinsèque à des températures inférieures à la température ambiante se rapprochant ainsi du comportement monocristallin.

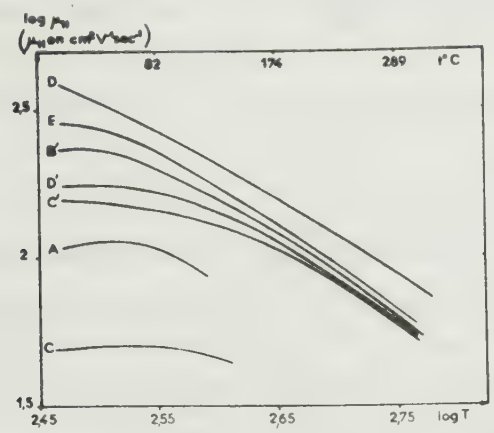


Fig. 11 - Variations thermiques de la mobilité de Hall d'échantillons de sulfure de plomb pur et dopé

Bibl. p. III-33

Conclusions

L'étude de la résistivité et de la mobilité de Hall des échantillons frittés de sulfure de plomb pur et dopé en fonction de la pression partielle en soufre et de la température permet de mettre en évidence deux comportements différents des échantillons.

Tout d'abord les échantillons dont la *déviation de stoechiométrie correspond à un nombre de porteurs supérieur à* 2.10^{18} cm^{-3} environ ont un comportement très proche de celui des monocristaux. Ils présentent en effet à *température ambiante* des valeurs de résistivité et de mobilité de Hall analogues à celles des monocristaux, valeurs qui permettent de retrouver approximativement le rapport de la mobilité des électrons à celle des trous (b = 1,5) mis en évidence à partir des variations thermiques du coefficient de Hall. De plus, les variations de *la résistivité et de la mobilité de Hall en fonction de la température* sont identiques à celles observées pour les monocristaux ; toutefois le comportement intrinsèque de la mobilité de Hall permet de mettre en évidence une loi de variation de la forme $\mu_H = kT^{-3}$ un peu différente de la loi $\mu_H = kT^{-5/2}$ obtenue pour les monocristaux. Une telle analogie entre le comportement des monocristaux et celui des échantillons frittés n'a jamais été mis en évidence, jusqu'ici, à notre connaissance. Ces résultats assez remarquables sont peut-être attribuables au fait que la structure cristalline du sulfure de plomb est simple et ne présente pas d'anisotropie.

En revanche, on retrouve le comportement classique des échantillons polycristallins ou frittés pour les échantillons dont *la déviation de stoechiométrie correspond à un nombre de porteurs inférieur à* 2.10^{18} cm^{-3}. L'existence des joints de grains est responsable des faibles valeurs de la mobilité, de la valeur trop forte de la largeur de bande interdite et de l'apparition du domaine intrinsèque des mobilités à des températures trop élevées.

Bibliographie

(1) R.S. ALLGAIER - Thèse U.S. Naval Ordnance Laboratory Maryland 6037, 1958

(2) R.S. ALLGAIER et W.W. SCANLON - Phys. Rev., 1958, 111, 1029

(3) R.F. BREBRICK et W.W. SCANLON - Phys. Rev., 1954, 96, 598

(4) A.R. HUTSON - Semiconducting properties of some oxides and sulfides p. 541 à 599. Semiconductors Ed. N.B. Hannoy Reinhold, publishing Corporation, 1960

(5) T.A. KONTOROVA - J. Tech. Phys. USSR. 1955, 24, 2217

(6) P.H. MILLER - Semiconducting Materials, Ed. H.K. Henisch, London Butterworths, 1951, p. 172

(7) N.F. MOTT - Semiconducting Materials, Ed. H.K. Henisch, London Butterworths, 1951, p. 1

(8) E.H. PUTLEY - Proc. Phys. Soc. (London), 1952, B65, 736

(9) E.H. PUTLEY - Proc. Roy. Soc. (London), 1952, B65, 388

(10) J.C. SLATER - Phys. Rev., 1956, 103, 1631

(11) J. VOLGER - Phys. Rev., 1950, 79, 1023

Conclusions de la troisième partie

Les propriétés électroniques du sulfure de plomb pur et dopé ont été étudiées en fonction de la pression partielle en soufre jusqu'aux pressions "bordure" du domaine d'existence et en fonction de la température à l'aide d'échantillons frittés.

L'étude des *équilibres isothermes sous pression de soufre contrôlée* a permis de retrouver les valeurs du *coefficient de Hall* des monocristaux et ainsi de confirmer les résultats essentiels concernant le modèle électronique du sulfure de plomb. En particulier, le domaine d'existence a été construit et son tracé est en parfait accord avec celui déjà obtenu à partir de mesures de pouvoir thermoélectrique par BLOEM et KRÖGER. Toutefois, les droites isothermes de pente plus ou moins 1/4 ont été construites avec une plus grande précision ce qui a permis de déterminer les véritables pressions de transition $(p_{S_2})_{n,p}$ et de calculer les valeurs correctes de la constante K_v et de la constante de SCHOTTKY K'_S. Cette dernière détermination concorde parfaitement avec la valeur obtenue à partir de l'étude du sulfure de plomb dopé contrairement aux résultats obtenus par BLOEM.

L'étude des *variations thermiques* du coefficient de Hall a permis également de retrouver le comportement des monocristaux et de préciser la valeur du rapport des mobilités. Les énergies d'ionisation des lacunes de plomb et de soufre et des impuretés Bi_{Pb} et Cu_{Pb} étant très faibles, il n'est pas possible de les déterminer et les valeurs numériques attribuées par BREBRICK et KRÖGER n'ont pas selon nous, de signification. La largeur de bande interdite a été obtenue et sa loi de variation en fonction de la température mise en évidence par voie thermique est en bon accord avec celle qui découle des travaux effectués sur les propriétés optiques ou photoconductrices.

Parallèlement au coefficient de Hall, les variations de la *résistivité* des échantillons *en fonction de la pression de soufre* confirment les données de BREBRICK et SCANLON. Ce résultat assez remarquable, prend toute sa valeur lorsqu'on détermine la *mobilité de Hall* pour les échantillons dont la déviation de stoechiométrie est importante. Celle-ci est en effet non seulement identique à celle obtenue pour les monocristaux, mais permet aussi de retrouver la valeur du rapport des mobilités déterminée à partir du coefficient de Hall.

Cette analogie entre le comportement des échantillons frittés et celui des monocristaux dont la déviation de stoechiométrie est importante se retrouve également lors de l'étude des *variations thermiques* de la résistivité et de la mobilité de Hall.

Par contre lorsque la déviation de stoechiométrie est moins importante, on retrouve les résultats bien connus des échantillons polycristallins ou frittés qui sont attribuables à la présence des joints de grains.

QUATRIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES SULFURES D'ETAIN FRITTES SnS et Sn_3S_4

CHAPITRE I

RESUME DES PRINCIPAUX TRAVAUX ANTERIEURS

Contrairement aux propriétés du sulfure de plomb, les propriétés électroniques du sulfure d'étain ont fait l'objet d'un nombre restreint de travaux. Nous allons voir que l'étude de ces propriétés et en particulier leurs variations thermiques sont beaucoup plus complexes que dans le cas des sels de plomb mais qu'elles permettent néanmoins de proposer un modèle électronique satisfaisant.

I - STRUCTURE CRISTALLINE DU SULFURE D'ETAIN SnS

D'après les travaux de HOFMANN (11), le sulfure d'étain SnS possède une structure orthorombique pouvant être décrite comme pseudo-tétragonale (figure 1). Chaque atome d'étain est entouré de 3 atomes de soufre comme

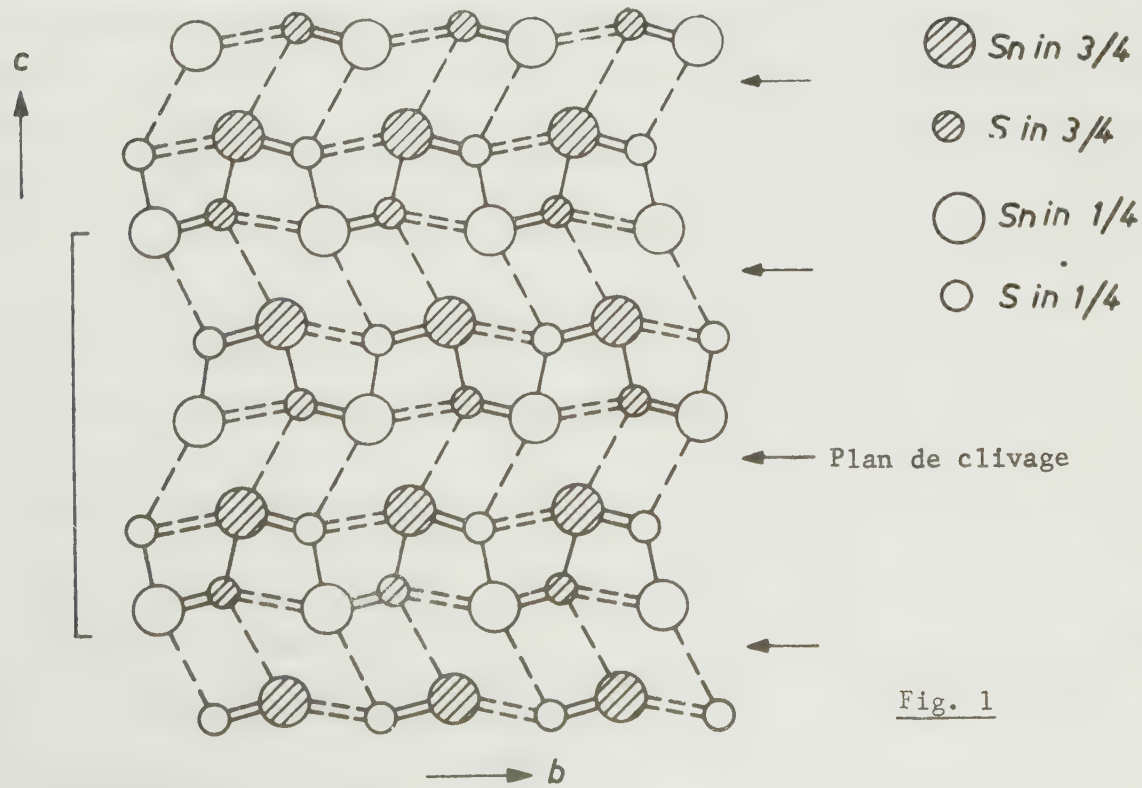
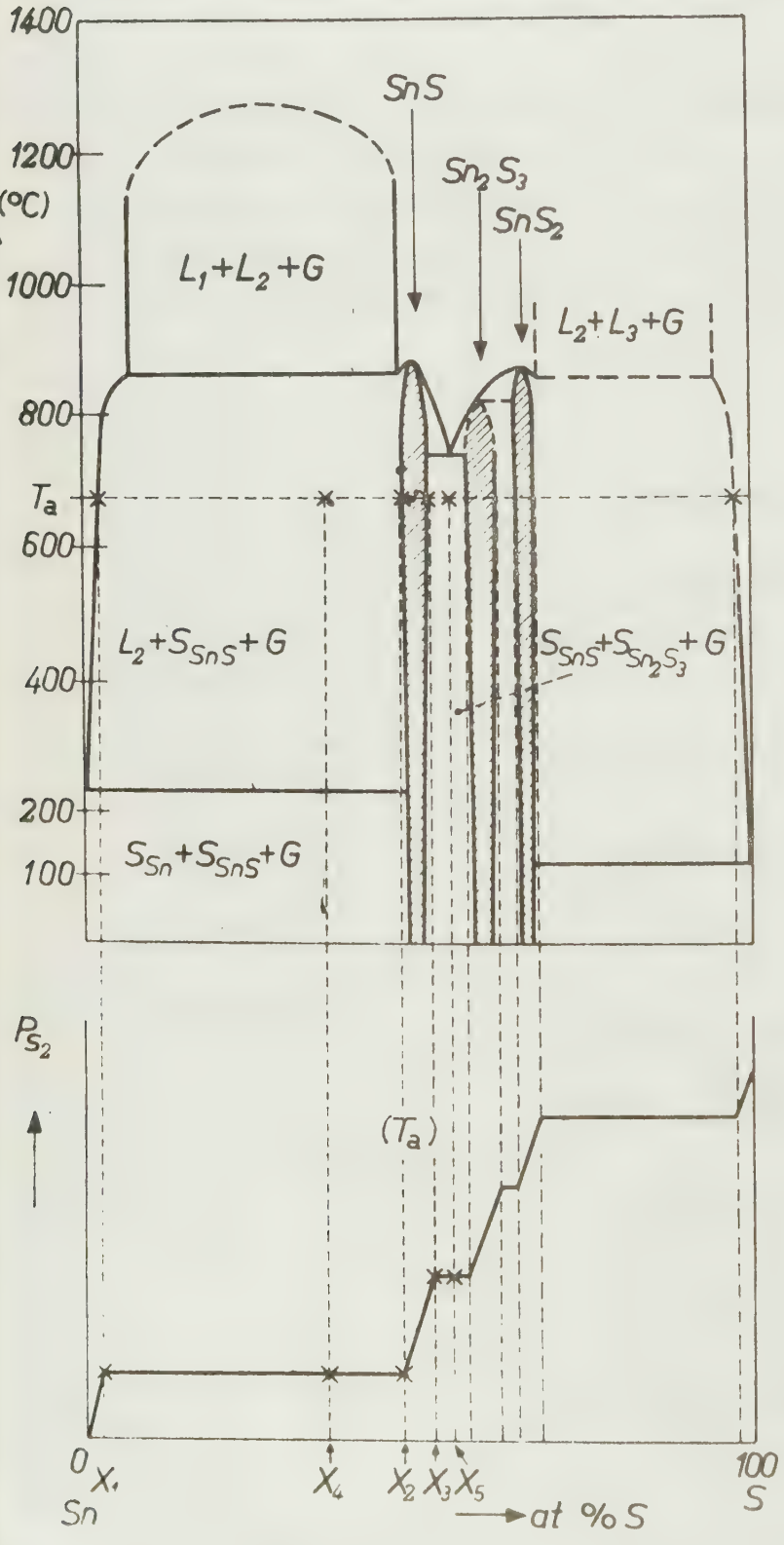


Fig. 1

plus proches voisins. Ces trois liaisons forment entre elles des angles voisins de 90°. Par conséquent, on peut dire en général que la liaison est, mis à part son caractère partiellement ionique, covalente du type p^3. La figure 1 montre d'autre part que SnS possède une structure par couche avec des doubles couches perpendiculaires à l'axe C.

II - DIAGRAMME DES PHASES - NON STOECHIOMETRIE



Le diagramme des phases (pression - température - composition) du système Sn-S a été déterminé par ALBERS et ses collaborateurs (3), (4), spécialement dans la région du composé SnS en vue de fabriquer des monocristaux de façon reproductible. La relation entre la composition du liquide, la température et la pression correspondante de soufre le long des lignes des trois phases a été déterminée par la méthode déjà utilisée pour le sulfure de plomb par BLOEM et KRÖGER (9). La projection du liquidus sur le plan T-x est représentée par la figure 2, de même que la variation correspondante de la pression de soufre en fonction de la composition pour une température donnée. Cette figure indique clairement l'existence de composés définis comme SnS, Sn_2S_3 et SnS_2 dont les points de fusion sont respectivement voisins de 881, 758 et 870°C (4), (13). Un autre composé défini, Sn_3S_4, est quelquefois indiqué (3), (12).

Fig. 2 - Diagramme des phases du système Sn-S (4)

Bibl. p. IV-6

Le domaine d'existence du composé SnS a été construit respectivement par ALBERS et VINK (4) et par RAU (14). Les deux constructions basées sur deux techniques différentes, diffèrent légèrement à cause du modèle d'imperfections adopté par chacun des auteurs, mais s'accordent toutes deux à reconnaître que le sulfure d'étain comporte toujours un excès de soufre.

ALBERS et VINK ont utilisé la technique de l'effet Hall. Les monocristaux de SnS ont été portés à l'équilibre à haute température en présence des mélanges* (SnS+Sn) et ($SnS+Sn_2S_3$) et leur composition correspond alors respectivement aux bordures riche en Sn et riche en soufre du domaine d'existence. Les cristaux sont ensuite trempés et la détermination du coefficient de Hall qui est toujours positif, permet de connaître leur composition. Les auteurs ont supposé pour cela, sans expériences complémentaires (telles que le tracé des isothermes de concentrations en fonction de la pression partielle en soufre), que l'excès de soufre était attribuable à des lacunes d'étain *simplement* ionisées dont l'énergie d'ionisation est très faible ; ainsi, la détermination à température ambiante du nombre de trous par cm^3 est égal au nombre d'atomes de soufre en excès par cm^3. Cette méthode n'a pas permis toutefois de construire entièrement la bordure riche en soufre car au-dessus de 500°C la trempe est inéfficace (1).

RAU a utilisé une méthode thermodynamique. Il a étudié, aux températures mêmes de l'équilibre, la modification de composition des monocristaux en extrayant de petites quantités de soufre par pompage sous vide en fonction de la pression partielle en soufre. RAU a pu interpréter ses résultats en supposant l'existence de lacunes d'étain *doublement* ionisées. Grâce aux données numériques qui sont issues de cette étude et grâce à la détermination par ce même auteur (13) des pressions de soufre à l'équilibre le long des lignes des trois phases comprenant la phase solide SnS, RAU a pu construire le domaine d'existence du sulfure d'étain.

---

* Cette technique a été mise au point pour l'étude du tellurure de plomb PbTe par BREBRICK et ALLGAIER (10).

III - PROPRIETES ELECTRONIQUES

Les variations thermiques du *coefficient de Hall* ou du nombre de porteurs de charge ont été étudiées par ALBERS et ses collaborateurs (2),(3) seulement dans le domaine des basses températures entre 20 et 500°K environ. Les courbes font apparaître une pente très faible puis, à partir de 500°K, une très rapide décroissance du nombre de porteurs qui évolue dans le temps de façon irréversible. A partir de ces résulats, les auteurs ont déduit que les imperfections dans SnS possèdent une énergie d'ionisation pratiquement nulle. Le phénomène irréversible a été étudié par la technique des recuits : ALBERS et ses collaborateurs ont proposé alors le modèle d'associations des lacunes neutres $(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}$ pour expliquer la décroissance linéaire et reproductible de log p en fonction de 1/T (T étant la température de recuit).

Les variations thermiques de la *résistivité* ont été étudiées par ANDERSON et ses collaborateurs (5),(6),(7) sur des échantillons frittés ayant subi différents traitements en présence d'oxygène, ou d'hydrogène, ou d'hydrogène sulfuré. Dans la région des basses températures, les propriétés des frittés dépendent fortement de leur traitement thermique et l'analyse des résultats conduit à une valeur de l'énergie d'ionisation comprise entre 0,1 et 0,35 eV. Le domaine de conductibilité intrinsèque apparaît pour les hautes températures et la largeur de bande interdite a pu être déterminée : ces auteurs obtiennent E_i = 1,2 eV. Ces mêmes auteurs (6),(8) ont également étudié les variations thermiques du pouvoir thermoélectrique qui change de signe pour une température assez élevée confirmant ainsi le caractère intrinsèque de la conductibilité.

Cette valeur de la largeur de bande interdite est en accord avec les résultats déduits de mesures optiques et qui donnent, à température ambiante, E_i = 1,07 eV (3) lorsque les mesures de transmission infrarouge sont effectuées sur des plans de clivage perpendiculaires à l'axe c, et $E_i = (1{,}21 - 4{,}8 \cdot 10^{-4}\ T)$ eV (14) lorsque ces mêmes mesures sont faites à différentes températures.

La *mobilité de Hall* a été étudiée principalement dans la direction perpendiculaire à l'axe c. Elle est définie par rapport aux mobilités

Bibl. p. IV-6

déterminées suivant les directions presque équivalentes a et b de la structure pseudo tétragonale par la relation $\mu = (\mu_a \mu_b)^{1/2}$. Ses variations en fonction de la température ont été déterminées par ALBERS et ses collaborateurs (2),(3). Le domaine intrinsèque est caractérisé par une loi de variations en $T^{-2,2}$ analogue à celle mise en évidence pour le sulfure de plomb mais se termine à des températures plus élevées comprises entre 300 et 100°K suivant la composition des échantillons. Aux basses températures, la mobilité est une propriété extrinsèque, dont la variation peut être expliquée par le mécanisme de diffusion des porteurs à partir des imperfections ionisées. Compte tenu de l'anisotropie du cristal, ces auteurs ont déterminé qu'à température ambiante la mobilité diffère suivant les axes du cristal ainsi $\mu_a/\mu_c = 5,5$ et $\mu_a/\mu_b = 1,15$ où μ_c est la mobilité déterminée suivant la direction perpendiculaire au plan (a,b).

Bibl. p. IV-6

Bibliographie

(1) W. ALBERS, C. HAAS et H.J. VINK - Philips Res. Rep. 1963, 18, 372

(2) W. ALBERS, C. HAAS et F. VAN DER MAESEN - J. Phys. Chem. Solids 1960, 15, 306

(3) W. ALBERS, C. HAAS, H.J. VINK et J.D. WASSCHER - J. Appl. Phys. Suppl. 1961, 32, 2220

(4) W. ALBERS et H.J. VINK - Chemisch Weekblad 1965, 61, 61

(5) J.S. ANDERSON et M.C. CLARK - Nature 1943, 152, 75

(6) J.S. ANDERSON et M.C. MORTON - Nature 1945, 155, 112

(7) J.S. ANDERSON et M.C. MORTON - Proc. Roy. Soc. 1945, A 184, 83

(8) J.S. ANDERSON et M.C. MORTON - Trans Faraday Soc. 1947, 43, 185

(9) J. BLOEM et F.A. KRÖGER - Z. Phys. Chem (Frankfurt) 1956, 7, 1

(10) R.F. BREBRICK et R.S. ALLGAIER - J. Chem. Phys. 1960, 32, 1826

(11) W. HOFMANN - Z. Krist. 1935, 92, 161

(12) M.H. KARAKHANOVA, A.C. PASHIIKIN, A.B. NOVOCYELOVA - Izv. Neorg. Mat. 1966, 2, 991

(13) H. RAU - Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1965, 69, 731

(14) H. RAU - J. Phys. Chem. Solids - 1966, 27, 761

CHAPITRE II

PROPRIETES ELECTRONIQUES DU SULFURE D'ETAIN SnS PUR ET DOPE

A - PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DU SULFURE D'ÉTAIN FRITTÉ PUR**

par Albert Lichanot (*) et Simon Gromb.

(Laboratoire de Chimie Structurale associé au CNRS. Faculté des Sciences de Pau. Groupe de Chimie Physique. Avenue Philippon, 64-Pau, Basses-Pyrénées.)

(Manuscrit reçu le 15.10.69.) (**)

SOMMAIRE

La variation du nombre de porteurs de charge a été déterminée sur des échantillons frittés de sulfure d'étain portés à l'équilibre à différentes températures, en fonction de la pression de soufre. Ces résultats expérimentaux conduisent à adopter un modèle électronique, suivant lequel ce sulfure ne contient que des lacunes d'étain doublement ionisées. L'étude de la variation du coefficient de Hall en fonction de la température a permis de déterminer l'énergie d'ionisation, l'énergie d'association des lacunes d'étain et la largeur de bande interdite.

SUMMARY

The variation of the number of charge carriers has been determined on pellets of stannous sulphide exposed to various temperatures against the pressure of sulfur-vapor. These experimental data lead to adopt an electronic model according to which, this sulphide only contains doubly ionised tin vacancies. By means of the variation of Hall coefficient against temperature, various energies such as the ionisation energy, the association energy of tin vacancies and the forbidden band gap have been calculated.

Introduction.

Les propriétés électroniques du sulfure d'étain ont fait jusqu'ici l'objet d'un nombre restreint de travaux effectués le plus souvent sur des monocristaux. Ainsi, par des mesures d'effet Hall, Albers et Vink (1) ont pu déterminer dans le diagramme des phases du système binaire Sn — S, la position et l'étendue du domaine d'homogénéité du sulfure d'étain SnS en admettant que ce sulfure ne contenait que des lacunes d'étain simplement ionisées. A l'aide de mesures thermodynamiques à hautes températures, Rau (2) a pu interpréter ses résultats expérimentaux en supposant que le sulfure d'étain ne comportait que des lacunes d'étain doublement ionisées.

En travaillant sur des échantillons frittés et retraités, c'est-à-dire recuits sous pression de soufre (3), nous nous sommes attachés à déterminer le modèle électronique du sulfure d'étain au moyen de la technique de l'effet Hall en s'inspirant des travaux effectués par Brebrick et Scanlon (4) puis par Bloem (5) sur des monocristaux de sulfure de plomb. L'étude des variations thermiques des grandeurs électroniques a ensuite permis de calculer les énergies d'ionisation des imperfections et la largeur de bande interdite dont la valeur a été déterminée le plus souvent par voie optique et non par voie thermique.

(*) Ce travail fait partie d'une thèse de Doctorat ès sciences physiques, enregistrée au centre de documentation du CNRS sous le numéro AO 3562 qui sera soutenue prochainement par A. Lichanot.

(**) Accepté le 18.2.70.

A. — Partie théorique.

Les sulfures métalliques sont le plus souvent des composés non stœchiométriques de formule $M_{1\pm\varepsilon}S$ où la quantité ε représente la déviation par rapport à la composition stœchiométrique. Les propriétés de la plupart de ces sulfures peuvent être expliquées en admettant le mécanisme du désordre de Schottky où les seules imperfections atomiques existantes sont des lacunes de métal V_M et des lacunes de soufre V_S (*). Les interactions entre les différentes imperfections, atomiques et électroniques peuvent être décrites par des équations quasi chimiques auxquelles sont associées des constantes d'équilibre :

$$O \rightleftarrows V_M^{\times} + V_S^{\times} + H_S, \qquad [V_M^{\times}]\cdot[V_S^{\times}] = K_S \qquad (I)$$

$$V_M^{\times} \rightleftarrows V'_M + h^{\circ} + E_{a_1}, \qquad \frac{[V'_M]\cdot p}{[V_M^{\times}]} = K_{a_1} \qquad (II)$$

$$V'_M \rightleftarrows V''_M + h^{\circ} + E_{a_2}, \qquad \frac{[V''_M]\cdot p}{[V'_M]} = K_{a_2} \qquad (III)$$

$$V_S^{\times} \rightleftarrows V_S^{\circ} + e' + E_{b_1}, \qquad \frac{[V_S^{\circ}]\cdot n}{[V_S^{\times}]} = K_{b_1} \qquad (IV)$$

$$V_S^{\circ} \rightleftarrows V_S^{\circ\circ} + e' + E_{b_2}, \qquad \frac{[V_S^{\circ\circ}]\cdot n}{[V_S^{\circ}]} = K_{b_2} \qquad (V)$$

$$O \rightleftarrows e' + h^{\circ} + E_i, \qquad n\,p = K_i \qquad (VI)$$

La condition d'électroneutralité du cristal est donnée par l'équation :

$$p + [V_S^{\circ}] + 2[V_S^{\circ\circ}] = n + [V'_M] + 2[V''_M] \qquad (VII)$$

(*) Les notations de Kröger (6) seront utilisées : $V_M^{\times}$, lacune de M neutre; V'_M, lacune de M chargée négativement; V_S° lacune de soufre chargée positivement.

** Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1970, 67, n° 6, p. 1239.

et la déviation à la stœchiométrie c'est-à-dire le nombre d'atomes de soufre en excés par cm³ s'écrit (*) :

$$\delta = [V_M^{\times}] + [V'_M] + [V''_M] - [V_S^{\times}] - [V_S^{\circ}] - [V_S^{\circ\circ}] \qquad \text{(VIII)}$$

De plus, si le cristal est en équilibre avec une phase gazeuse comportant des molécules S_2 dont la pression partielle est p_{S_2} on a :

$$\frac{1}{2}\, S_2(g) \rightleftarrows S_S^{\times}(c) + V_M^{\times} + H_v \qquad \frac{[V_M^{\times}]}{p_{S_2}^{1/2}} = k_v \qquad \text{(IX)}$$

Les constantes d'équilibres où interviennent les électrons ou les trous sont de la forme :

$$K = K^{\circ}.T^{n}.e^{-E/kT}$$

Le facteur K° est indépendant de la température; l'exposant n a la valeur 3/2 dans le cas des équilibres II, III, IV, V, il a la valeur 3 dans le cas de l'équilibre VI où interviennent simultanément les électrons et les trous.

I. — *Étude des équilibres à hautes températures en fonction de la pression de soufre.*

Le sulfure d'étain dont la conductibilité est toujours de type *p*, ne comporte pas de lacunes de soufre, les équations précédentes deviennent alors :

$$V^{\times}_{Sn} \rightleftarrows V'_{Sn} + h^{\circ} + E_{a_1}, \qquad \frac{[V'_{Sn}].p}{[V^{\times}_{Sn}]} = K_{a_1} \qquad (1)$$

$$V'_{Sn} \rightleftarrows V''_{Sn} + h^{\circ} + E_{a_2}, \qquad \frac{[V''_{Sn}].p}{[V'_{Sn}]} = K_{a_2} \qquad (2)$$

$$O \rightleftarrows e' + h^{\circ} + E_i, \qquad n.p = K_i \qquad (3)$$

$$\frac{1}{2}\, S_2(g) \rightleftarrows S^{\times}{}_S(c) + V^{\times}_{Sn} + H_v \qquad \frac{[V^{\times}_{Sn}]}{p_{S_2}^{1/2}} = K_v \qquad (4)$$

$$p = n + [V'_{Sn}] + 2[V''_{Sn}] \qquad (5)$$

$$\delta = [V^{\times}_{Sn}] + [V'_{Sn}] + [V''_{Sn}] \qquad (6)$$

La combinaison des équations (4), (1) et (2) permet d'obtenir la relation :

$$p^2.[V''_{Sn}] = K_{a_1}.K_{a_2}.K_v.p_{S_2}^{1/2} \qquad (7)$$

D'une façon générale, la détermination expérimentale des concentrations en différentes imperfections est assez complexe compte tenu du nombre important de variables.

Si les échantillons étudiés présentent des écarts à la stœchiométrie importants, il est possible de considérer que la conductibilité est extrinsèque et par conséquent de négliger dans l'équation (5) la concentration n en électrons intrinsèques devant le terme $([V'_{Sn}] + 2[V''_{Sn}])$. D'autre part, la concentration en lacunes simplement ionisées $[V'_{Sn}]$ est négligeable devant la concentration en lacunes doublement ionisées $[V''_{Sn}]$, cette approximation sera justifiée expérimentalement. Par conséquent, l'équation (5) devient :

$$p \approx 2[V''_{Sn}] \qquad (8)$$

et l'équation (7) prend alors la forme :

$$[V''_{Sn}] = \frac{p}{2} = (4)^{1/3}.(K_{a_1}.K_{a_2}.K_v)^{1/3}.p_{S_2}^{1/6} \qquad (9)$$

Si les échantillons présentent des écarts à la stœchiométrie relativement faibles, la conductibilité est assurée à la fois par les porteurs intrinsèques et extrinsèques; il n'est plus possible de négliger n devant $[V''_{Sn}]$ dans l'équation (5) qui s'écrit :

$$p = n + 2[V''_{Sn}] \qquad (10)$$

La concentration en V''_{Sn} est alors obtenue à partir du système d'équations (3), (7) et (10). A la limite, lorsque la conductibilité intrinsèque est largement prépondérante on a :

$$p \approx n \approx K_i^{1/2}$$

et on obtient

$$[V''_{Sn}] = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_v}{K_i}\, p_{S_2}^{1/2} \qquad (11)$$

La vérification du modèle adopté qui conduit aux équations (9) et (11) peut être faite de deux façons :

— par une étude directe à hautes températures selon la méthode adoptée par Rau [2] : elle consiste à modifier la concentration des lacunes d'étain par extraction de soufre obtenue par pompage sous vide à une température donnée. La mesure de la perte de masse de l'échantillon permet de calculer la variation de la concentration en V''_{Sn} qui, dans la mesure où les écarts à la stœchiométrie sont importants, doit être liée d'après la relation (9) à la variation de la pression de soufre p_{S_2} par l'équation :

$$\Delta[V''_{Sn}] = C(\Delta p_{S_2})^{1/6}$$

Rau a ainsi vérifié la validité de l'équation (9),

— par une étude des propriétés électroniques après une trempe rapide des échantillons. En effet, la trempe qui ne modifie pas la structure cristalline du sulfure d'étain, permet de geler les imperfections atomiques car le mouvement des atomes est très lent et met en jeu une grande énergie d'activation; par contre, la recombinaison des trous sur les lacunes V''_{Sn} est toujours possible. En fait, comme l'énergie d'ionisation $(E_{a_1} + E_{a_2})$ des lacunes $V^{\times}_{Sn}$ est très faible (*), on peut considérer que cette recombinaison n'a pas lieu à température ordinaire et que le nombre de porteurs $p_{300\,°K}$ déterminé à cette température représente donc le nombre de porteurs extrinsèques p présents à haute température.

Si l'écart à la stœchiométrie est important, la détermination à température ambiante du coefficient de Hall d'échantillons préparés à une même température sous différentes pressions de soufre permet

(*) Les grandeurs δ et ε sont reliées par l'expression $\varepsilon = \delta.M/\mathcal{N}.\rho$; M est la masse molaire du composé, ρ sa masse volumique et $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro.

(*) Cette valeur sera déterminée expérimentalement à partir des variations thermiques du coefficient de Hall.

donc de vérifier la validité du modèle correspondant à l'équation (9).

Si l'écart à la stœchiométrie est assez faible, les trous intrinsèques sont recombinés et la concentration en trous déterminée à température ordinaire est liée à la pression de soufre par la relation :

$$p_{300\,°K} = \frac{2K_{a_1}K_{a_2}K_v}{K_i}\, p_{S_2}^{1/2} \qquad (12)$$

II. — *Variations thermiques : détermination des énergies d'ionisation.*

a) Conductibilité extrinsèque.

Sous l'effet de la température, les lacunes d'étain présentes dans un échantillon de sulfure d'étain s'ionisent suivant les réactions (1) et (2). La combinaison des équations (1) et (2) compte tenu de l'équation d'électroneutralité (8) permet d'obtenir la relation :

$$\frac{p^3}{2[V^x_{Sn}]} = K_{a_1}.K_{a_2} \qquad (13)$$

Pour évaluer $[V^x_{Sn}]$, il est possible de négliger $[V'_{Sn}]$ dans l'équation (6) :

$$\delta \quad [V^x_{Sn}] + [V'_{Sn}] + [V''_{Sn}] \approx [V^x_{Sn}] + [V''_{Sn}]$$

on obtient,

$$[V^x_{Sn}] = \delta \quad \frac{p}{2} \qquad (14)$$

La détermination de δ peut être faite au moyen des variations thermiques. En effet, la valeur de l'énergie d'ionisation étant très faible, toutes les lacunes V^x_{Sn} peuvent être ionisées à une température de saturation T_s relativement basse : à partir de cette température, le nombre de porteurs p_s reste constant et on a par conséquent :

$$\delta \quad [V''_{Sn}] = \frac{p_s}{2} \qquad (15)$$

A l'aide des équations (14) et (15), l'équation (13) s'écrit :

$$\frac{p^3}{p_s - p} = K_{a_1}.K_{a_2} \qquad (16)$$

équation dans laquelle

$$K_{a_1} = K^o_{a_1}.T^{3/2}.e^{-E_{a_1}/kT} \qquad (17)$$

et

$$K_{a_2} = K^o_{a_2}.T^{3/2}.e^{-E_{a_2}/kT} \qquad (18)$$

avec

$$K^o_{a_1} = 4\left(\frac{2\pi m_h{}^* k}{h^2}\right)^{3/2} \qquad \text{et} \qquad K^o_{a_2} = \left(\frac{2\pi m_h{}^* k}{h^2}\right)^{3/2},$$

$m_h{}^*$ représentant la masse effective des trous. Par conséquent, il est possible de déduire la valeur de l'énergie d'ionisation $(E_{a_1} + E_{a_2})$ à partir de la pente de la courbe $ln\,\frac{p^3}{p_s - p} - 3\,ln\,T = f\left(\frac{1}{T}\right)$. La concentration en trous p à la température T est calculée à partir du coefficient de Hall déterminé à cette même température par la relation $p = \frac{3\pi}{8}\cdot\frac{1}{Re}$.

b) Conductibilité intrinsèque.

Lorsque les écarts à la stœchiométrie sont faibles et la température relativement élevée ($T > T_s$), la conductibilité devient intrinsèque. Elle est assurée principalement par les électrons et les trous correspondant à une excitation électronique directe de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction, que l'on peut schématiser par la réaction (3) :

$$0 \rightleftarrows e' + h^o + E_i, \qquad n.p = K_i$$

où

$$K_i = 4\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^3 \cdot \left(\frac{m_e{}^* m_h{}^*}{m^2}\right)^{3/2} \cdot T^3 \cdot e^{-E_i/kT}$$

$m_e{}^*$ et $m_h{}^*$ représentant les masses effectives des électrons et des trous. L'équation d'électroneutralité (10) s'écrit en tenant compte de l'équation (15)

$$p = n + p_s \qquad (19)$$

Lorsque la température est assez élevée pour que le nombre d'électrons n soit beaucoup plus grand que p_s, il est possible de négliger p_s devant n, on a alors : $p = n = n_i$, et l'expression de n_i s'écrit :

$$n_i = 2\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m_e{}^* m_h{}^*}{m^2}\right)^{3/4} \cdot T^{3/2} \cdot e^{-E_i/2kT} \qquad (20)$$

L'analyse de la courbe $ln\,n_i - \frac{3}{2}\,ln\,T = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet de déterminer l'énergie E_i. Pour chaque température, la valeur de n_i est déduite de la valeur de R à l'aide de la relation : $n_i = \frac{3\pi}{8eR}\cdot\frac{b-1}{b+1}$, où b représente le rapport de la mobilité des électrons à celle des trous. Il faut noter que l'énergie E_i peut être aussi déterminée à partir des variations thermiques de la résistivité ρ. En effet, dans la mesure où la variation de la mobilité des électrons μ_e et des trous μ_h avec la température suit une loi en $T^{-3/2}$, l'expression de la résistivité $\rho = \frac{1}{n_i e(\mu_e + \mu_h)}$ est de la forme $Ae^{E_i/2kT}$ où le facteur A est indépendant de la température.

B. — Partie expérimentale.

I. — *Équilibres isothermes en fonction de la pression partielle en soufre.*

L'étude des équilibres isothermes sous pression de soufre contrôlée a été faite au moyen de la technique mise au point par Brebrick et Scanlon [4] pour l'étude du sulfure de plomb. L'échantillon et le soufre sont introduits aux deux extrémités d'un tube en vycor scellé sous un vide de l'ordre de

1.10^{-5} mmHg. La pression de soufre est déterminée par la température T_{S_2} à laquelle on porte l'extrémité contenant le soufre, la partie contenant l'échantillon est maintenue à la température de retraitement T. La correspondance entre T_{S_2} et la pression de soufre est faite à l'aide des données de Fouretier (7) de Newmann (8) et de West et Menzies (9). Les équilibres isothermes ont été étudiés à 500, 540, 595, 640 et 700 °C. Les échantillons parallélépipédiques ($20 \times 5 \times 1$) mm³ sont obtenus par compression de la poudre fabriquée par synthèse directe à partir des éléments; ils sont retraités durant trois jours environ et trempés à 0 °C. Les propriétés électroniques sont mesurées à température ambiante, le coefficient de Hall est déterminé à l'aide d'un potentiomètre A.O.I.P. type « P_{12} » en courant continu et la résistivité au moyen d'un voltmètre à haute impédance d'entrée P.A.R. modèle HR 8 en courant alternatif (fréquence 30 Hz). La figure 1 rend compte de la variation de log $p/2$ en fonction de la pression de soufre.

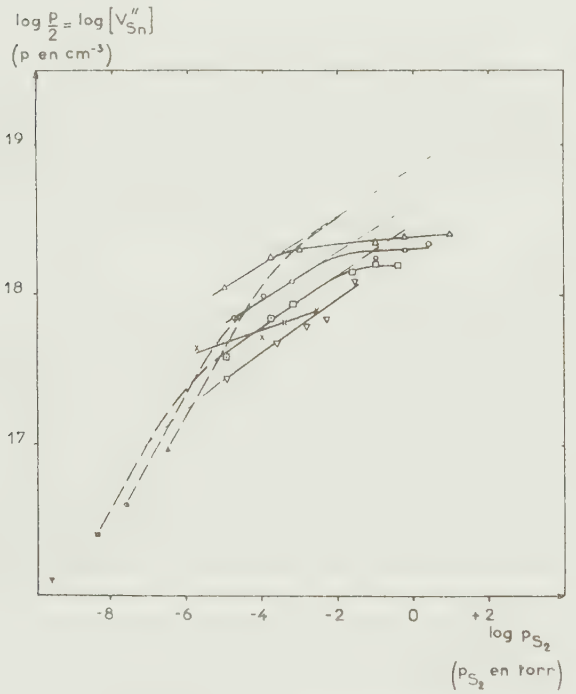


Fig. 1. — Équilibres isothermes sous pression de soufre contrôlée.

○, T = 700 °C (660 °C, RAC) : ◐, T = 640 °C : ◑, T = 595 °C : ◔, T = 540 °C (420 °C, RAC) : ◕, T = 500 °C. Échantillons correspondant à la bordure riche en étain. ▲, T = 700 °C, (échantillon A) : ●, T = 640 °C : ■, T = 595 °C : ▼, T = 540 °C.

L'examen de ces courbes montre que pour toutes les températures étudiées, la variation de log $p/2$ en fonction de log p_{S_2} présente une partie linéaire dans la région des pressions moyennes. Aux pressions de soufre élevées et pour les hautes températures de retraitement les courbes présentent une partie pratiquement horizontale qui se termine à des pressions p_{S_2} correspondant à la bordure riche en soufre du domaine d'existence.

II. — *Coefficient de Hall aux bordures du domaine d'existence en fonction de la température.*

Bordure riche en soufre.

Albers a étudié la bordure riche en soufre en retraitant les échantillons de SnS en présence du mélange $SnS + Sn_2S_3$. Nous n'avons pas utilisé cette technique car la préparation de Sn_2S_3 à l'état pur est longue et délicate; de plus, il semble que le composé défini le plus proche de SnS soit Sn_3S_4 (10) et non Sn_2S_3. Par contre, lorsque la pression de soufre est légèrement supérieure à la pression correspondant à la bordure, l'apparition d'une nouvelle phase solide est facilement observable grâce à un changement de coloration de l'échantillon. Une série de retraitements effectuée à une température donnée permet donc de déterminer la pression de soufre correspondant à la bordure riche en soufre à la température considérée. Les valeurs des pressions de soufre « bordure » ainsi obtenues sont représentées sur la figure 2. L'abscisse de l'extrémité des isothermes de la figure 1 dans la région des fortes pressions de soufre correspond naturellement aux valeurs de log p_{S_2} (bordure).

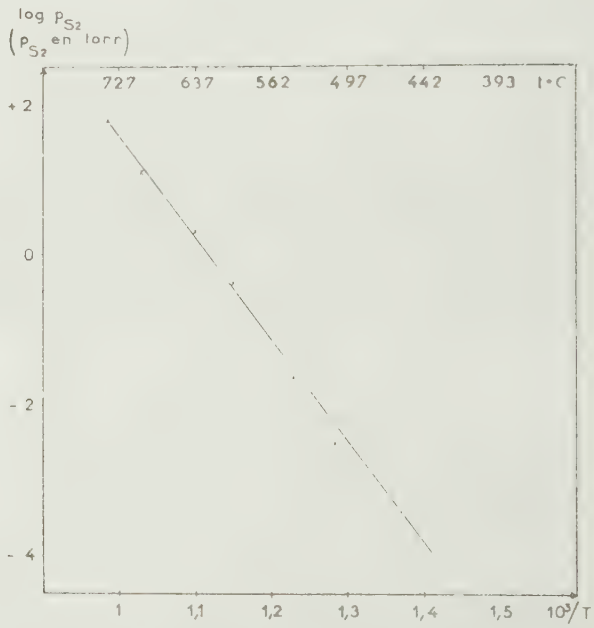


Fig. 2. — Variations de la pression de soufre en fonction de la température le long de la bordure riche en soufre du domaine d'existence du sulfure d'étain.

Bordure riche en étain.

Lorsque la pression de soufre devient trop faible ($p_{S_2} < 1.10^{-6}$ torr), la préparation des échantillons par retraitement sous pression de soufre n'est plus possible. Toutefois, les échantillons dont la composition correspond à la bordure riche en étain peuvent être obtenus au moyen de la méthode utilisée par Albers (1) qui consiste à retraiter des échantillons de sulfure d'étain en présence du mélange SnS+Sn. La figure 3 rend compte de la variation du coefficient de Hall en fonction de la température à la fois pour

la bordure riche en soufre et pour la bordure riche en étain dans l'intervalle 400-740 °C.

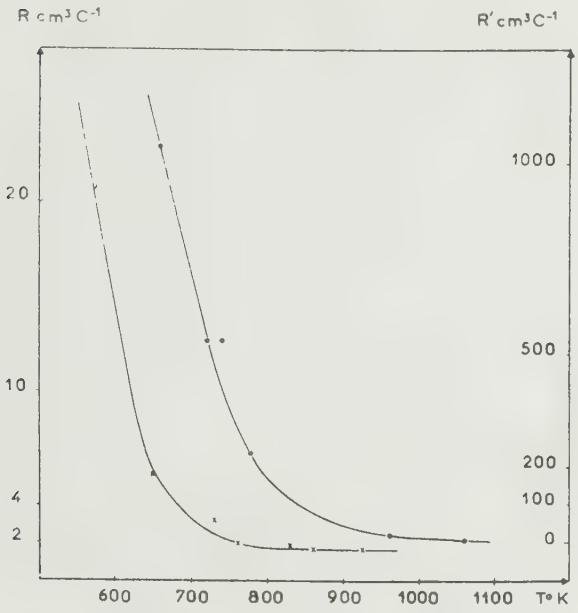


Fig. 3. — Variations du coefficient de Hall en fonction de la température.
× R, le long de la bordure riche en soufre;
● R', le long de la bordure riche en étain.

L'examen de cette figure permet de constater que la variation du coefficient de Hall en fonction de la température est régulière tout le long de la bordure riche en étain, par contre le long de la bordure riche en soufre et au delà de 550 °C environ, le coefficient de Hall reste constant.

III. — *Variations thermiques.*

Les variations du coefficient de Hall R et de la résistivité ρ ont été étudiées en fonction de la température dans l'intervalle — 60 °C (*), + 480 °C pour des échantillons de différentes compositions.

Les expériences ont été réalisées sous atmosphère d'argon à l'aide d'un porte échantillon en verre « Pyrex » dont les sondes sont en tungstène. Les figures 4 A, 4 B, 5 A, 5 B, représentent les variations du coefficient de Hall et de la résistivité au réchauffement et au refroidissement en fonction de l'inverse de la température.

Les figures 6 et 7 représentent sur un même diagramme les variations de R et de ρ au réchauffement et au refroidissement pour un même échantillon (échantillon C).

L'examen des différentes courbes fait apparaître dans le domaine des basses températures (— 60 °C, + 220 °C) des parties linéaires propres à chaque échantillon et qui ne diffèrent au réchauffement et au refroidissement que si, pendant le chauffage, l'échantillon a été porté à une température supérieure à 220 °C. Au voisinage de 220 °C, il se produit une croissance rapide du coefficient de Hall jusqu'à 390 °C, température à partir de laquelle il devient négatif. Un processus irréversible se produisant à partir de 220 °C permettra de rendre compte à la fois de cette augmentation rapide et de la différence de position des courbes de réchauffement et de refroidissement observée entre — 60 et 220 °C. Enfin, dans le domaine des hautes températures (T > 390 °C) les courbes présentent toutes une partie linéaire commune.

(*) En dessous de — 60 °C, la résistivité du sulfure d'étain est trop importante pour permettre une mesure précise du coefficient de Hall avec l'appareillage utilisé.

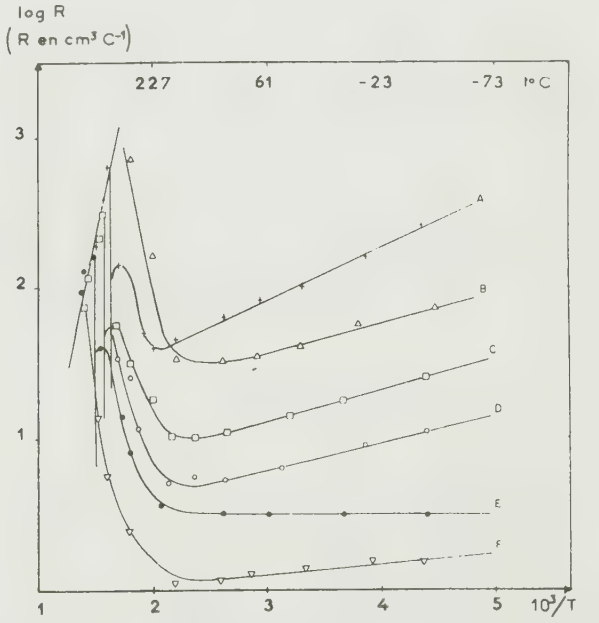


Fig. 4 A. — Variations thermiques du coefficient de Hall au cours du chauffage. L'échantillon A a été obtenu à 700 °C par retraitement en présence du mélange SnS + Sn, les échantillons B, C, D, E et F par retraitement sous pression de soufre contrôlée.

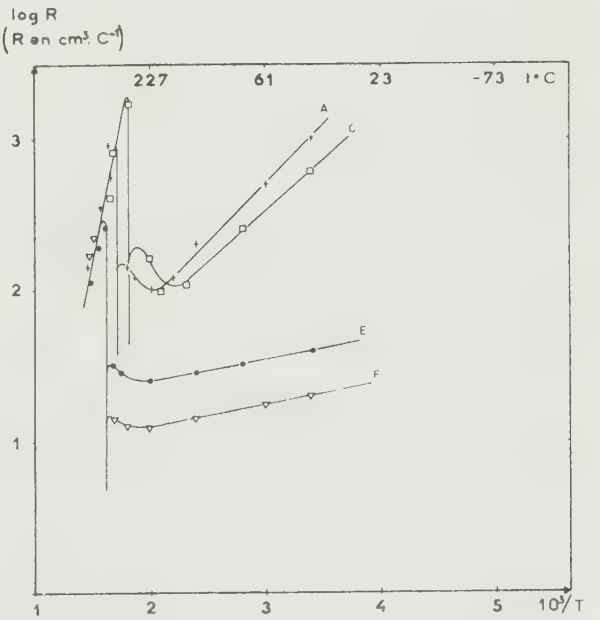


Fig. 4 B. — Variations thermiques du coefficient de Hall au cours du refroidissement.

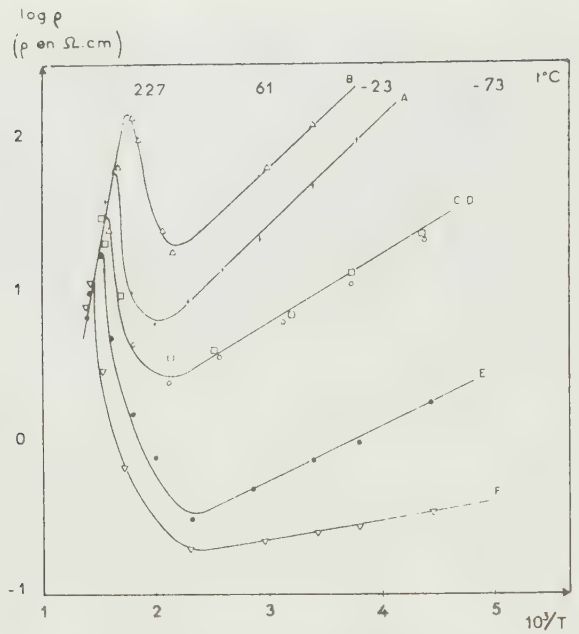


Fig. 5 A. — Variations thermiques de la résistivité au cours du chauffage.

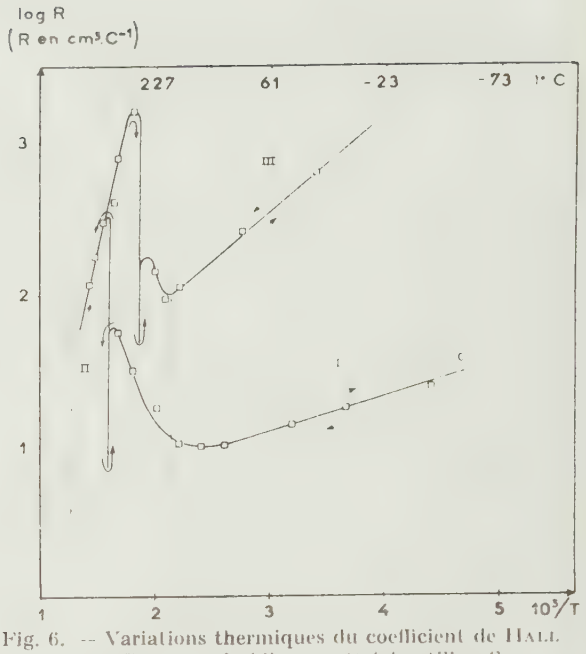


Fig. 6. — Variations thermiques du coefficient de Hall (chauffage et refroidissement) échantillon C.

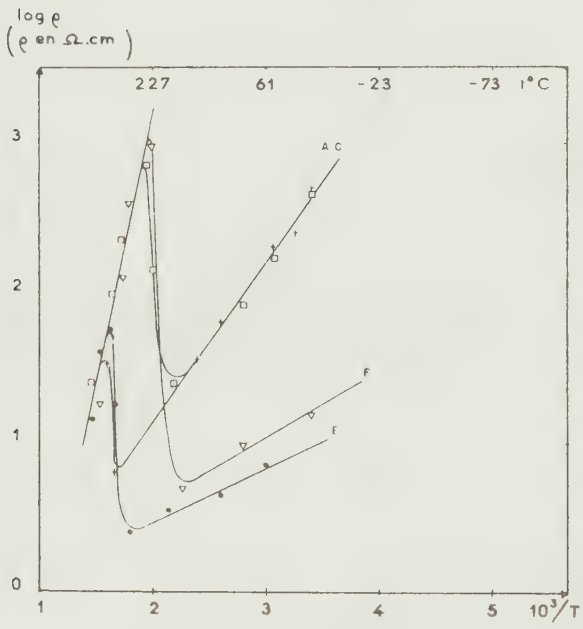


Fig. 5 B. — Variations thermiques de la résistivité au cours du refroidissement.

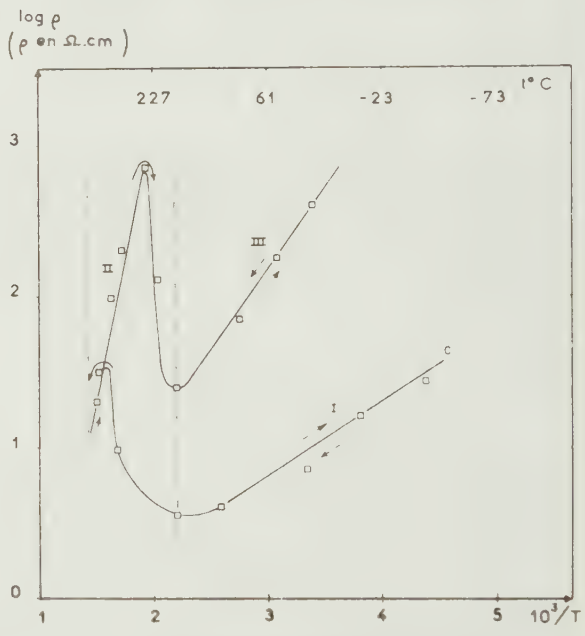


Fig. 7. — Variations thermiques de la résistivité (chauffage et refroidissement) échantillon C.

C. — Interprétation des résultats expérimentaux.

1. *Équilibres isothermes en fonction de la pression partielle en soufre.*

a) Région des fortes pressions de soufre.

Les courbes d'équilibre de la figure 1 relatives aux isothermes de 700, 640, 595 et 540 °C présentent toutes dans un domaine de pression de soufre assez élevée qui correspond à des écarts à la stœchiométrie importants une partie rectiligne de pente 1/6. Cette valeur montre que le modèle adopté conduisant à l'équation (9) est vérifié et en particulier que les concentrations en lacunes simplement ionisées et en trous intrinsèques sont négligeables; les courbes de la figure 1 représentent par conséquent les variations de log $[V''_{Sn}]$ en fonction de log p_{S_2}. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Rau déduites de mesures thermodynamiques effectuées aux températures mêmes de l'équilibre. Toutefois, si la pente des parties rectilignes confirme le résultat de cet auteur, les valeurs des concentrations en lacunes pour une isotherme déterminée diffèrent particulièrement aux basses températures. Pour faciliter la comparaison des résultats on a indiqué

entre parenthèses dans la légende de la figure 1 les températures qui, selon les données numériques de RAU, devraient correspondre à nos isothermes. La différence des techniques utilisées peut être à l'origine de ces écarts.

Les parties presque horizontales des courbes d'équilibre obtenues aux fortes pressions de soufre peuvent être expliquées par l'inefficacité de la trempe puisque la concentration $[V''_{Sn}]$ ne varie plus en fonction de p_{S_2}. Un tel résultat a déjà été mentionné par ALBERS et ses collaborateurs [11] en ce qui concerne uniquement les compositions correspondant à la bordure riche en soufre : nos expériences montrent que cette inefficacité de la trempe s'étend à une partie du domaine d'existence.

Enfin, la pente de l'isotherme relative à 500 °C est bien inférieure à 1/6; cette valeur plus faible peut être imputable à la constitution de la phase gazeuse en équilibre avec les échantillons à cette température. En effet, aux basses températures, la phase gazeuse comporte à la fois des molécules S_8, S_6, S_4 et S_2 en proportions comparables : dans la mesure où une interaction entre l'échantillon et les différentes espèces de molécules de soufre est possible, il est raisonnable d'envisager des équilibres semblables à l'équilibre (4). Ainsi, si la phase gazeuse était constituée uniquement de molécules S_4, on aurait :

$$\frac{1}{4}\,S_4(g) \rightleftarrows S^{\times}_S(c) + V^{\times}_{Sn} \qquad (\ldots)$$

la loi d'action des masses s'écrivant $\dfrac{[V^{\times}_{Sn}]}{p_{S_4}^{1/4}} = K_v$, l'équation (9) correspondant au modèle adopté pour le sulfure d'étain deviendrait :

$$\frac{p}{2} \quad [V''_{Sn}] \quad (4)^{-1/3}.(K_{a_1}.K_{a_2}.K_v)^{1/3}.p_{S_4}^{1/12}$$

la pente de la courbe isotherme serait alors égale à 1/12.

Détermination de l'énergie $(H_v + E_{a_1} + E_{a_2})$ *et du produit* $K^o_v.K^o_{a_1}.K^o_{a_2}$.

L'enthalpie H_v de formation de la lacune neutre associée à la réaction :

$$\frac{1}{2}\,S_2(g) \rightleftarrows S^{\times}_S(c) + V^{\times}_{Sn} + H_v$$

peut être déterminée à partir des parties linéaires des courbes de la figure 1. En effet, en admettant que dans l'expression $K_v = K_v^o \exp.(-H_v/kT)$, le terme K_v^o ne dépende pas de la température, les équations (9), (17), et (18) permettent d'écrire pour une même pression de soufre et pour deux températures d'équilibre T_1 et T_2.

$$ln\,\frac{[V''_{Sn}]_{T_2}}{[V''_{Sn}]_{T_1}} = ln\,\frac{T_2}{T_1} - \frac{H_v + E_{a_1} + E_{a_2}}{3k}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

La valeur moyenne de l'énergie $(H_v + E_{a_1} + E_{a_2})$ ainsi obtenue est égale à (1,65 ± 0,2) eV. L'ordonnée à l'origine de ces mêmes parties linéaires permet de calculer $\log K^o_{a_1}K^o_{a_2}K^o_v = 56{,}8 \pm 0{,}2$, le produit $K^o_{a_1}K^o_{a_2}K^o_v$ étant exprimé en $cm^{-9}\,deg^{-3}\,torr^{-1/2}$.

b) Région des faibles pressions de soufre.

Les concentrations en lacunes V''_{Sn} des échantillons correspondant à la bordure riche en étain qui sont reportées sur la figure 1, se trouvent bien au-dessous des isothermes rectilignes précédemment obtenues. En effet, dans cette région où l'écart à la stœchiométrie est faible, la présence non négligeable des trous intrinsèques présents à hautes températures a pour effet de diminuer la concentration en V''_{Sn}. A partir des valeurs de p_{S_2} déterminées expérimentalement par RAU [12] et SUDO [13] et des valeurs de V''_{Sn} correspondant aux échantillons « bordure », il est possible, compte tenu des équations (3), (7) et (10) de calculer K_i(*) (K_i (540 °C) = $2{,}3.10^{34}$, K_i (700 °C) = $9{,}5.10^{36}$) et d'en déduire les courbes théoriques $\log [V''_{Sn}] = f(\log p_{S_2})$ représentées en tirets sur la figure 1. Ces courbes théoriques rendent bien compte des résultats expérimentaux en ce qui concerne les isothermes relatives aux plus basses températures, par contre la discordance est nette pour l'isotherme relative à 700 °C.

II. — *Variations thermiques. Phénomène d'associations.*

Les figures 4 A, 4 B, 5 A, 5 B, 6 et 7 font apparaître que le domaine de conductibilité extrinsèque s'étend jusqu'à 390 °C environ. Lorsque la température croît, le coefficient de HALL commence à diminuer ce qui correspond à une ionisation des lacunes neutres $V^{\times}_{Sn}$. A partir de la température de saturation T_s, on devrait s'attendre à obtenir un palier correspondant à l'ionisation totale des $V^{\times}_{Sn}$ entraînant une concentration constante en porteurs p_s. En fait, les courbes présentent un minimum à une température T_s voisine de 200 °C à partir de laquelle le coefficient de HALL croît rapidement; cette anomalie sera expliquée ultérieurement par un phénomène d'association de défauts. Vers 390 °C, le coefficient de HALL change de signe et, pour des températures supérieures, la loi de variation de R ne dépend plus de la composition de l'échantillon, la conductibilité est intrinsèque.

Chaque échantillon a subi un cycle thermique constitué successivement (fig. 6 et 7).

— d'une partie I correspondant à un chauffage de — 60 °C jusqu'à 220 °C, puis à un refroidissement de 220 °C jusqu'à — 60 °C et à un chauffage jusqu'à 220 °C;

— d'une partie II correspondant à un chauffage de 220 °C jusqu'à une température maximale variable (la plupart du temps 480 °C) et à un refroidissement jusqu'à 220 °C;

— d'une partie III correspondant au refroidisse-

(*) Ces valeurs peuvent être comparées aux valeurs déduites directement des variations thermiques du coefficient de HALL étudiées plus loin :

K_i(540 °C) = $4{,}7.10^{34}$, K_i(700 °C) = $2{,}5.10^{36}$.

ment de 220 °C jusqu'à — 60 °C, à un chauffage de — 60 °C jusqu'à 220 °C et à un refroidissement de 220 °C jusqu'à — 60 °C.

a) Étude de la conductibilité extrinsèque.

1° *La température à laquelle ont été portés les échantillons ne dépasse pas 220 °C. (Partie I du cycle thermique.)*

Les courbes de variations thermiques du coefficient de HALL et de la résistivité relatives à tous les échantillons sont superposables au chauffage et au refroidissement dans la partie I du cycle thermique. L'équation reliant le nombre de porteurs p à la température T peut être exprimée en fonction de T et de p_s. En effet, à partir des équations (16), (17) et (18) on obtient :

$$\frac{p^3}{p_s^{\mathrm{I}} - p} = \mathrm{K}^{\circ}_{a_1} . \mathrm{K}^{\circ}_{a_2} . \mathrm{T}^3 . e^{-(\mathrm{E}_{a_1}+\mathrm{E}_{a_2})/kT}$$

Les courbes en traits pleins de la figure 8 représentent

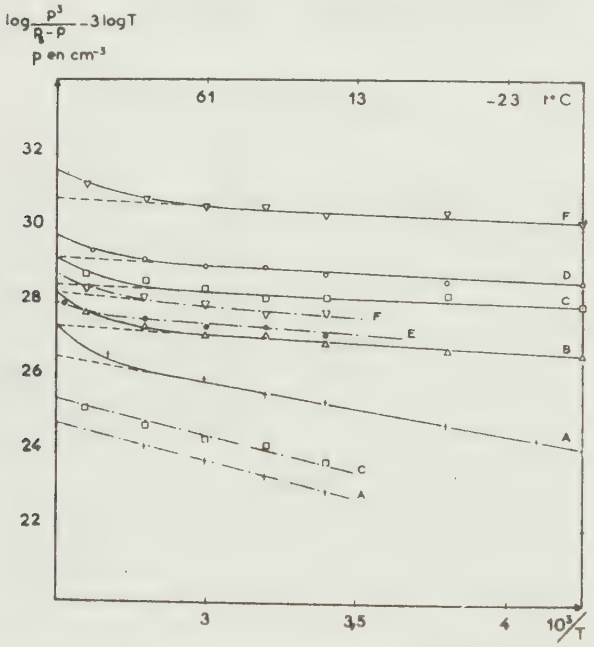


Fig. 8. — Variations de l'expression $\log \frac{p^3}{p_s - p} - 3 \log T$ en fonction de la température.
——— $p_s = p_s^{\mathrm{I}}$.
—·—· $p_s = p_s^{\mathrm{III}}$.

les variations de $\log \frac{p^3}{p_s^{\mathrm{I}} - p} - 3 \log T$ en fonction de $\frac{1}{T}$: p_s^{I} est la valeur de p_s correspondant au minimum de la courbe dans la partie I du cycle.

Les pentes des parties rectilignes permettent de déterminer les valeurs de l'énergie d'ionisation $(E_{a_1} + E_{a_2})$ qui sont données dans le tableau I.

L'examen de ce tableau permet de constater que l'énergie d'ionisation $(E_{a_1} + E_{a_2})$ correspondant à la partie I du cycle thermique est très faible excepté pour l'échantillon A et qu'elle augmente très légèrement quand le nombre de porteurs à saturation p_s^{I} diminue. L'ordonnée à l'origine des parties linéaires des courbes de la figure 8 permet de déterminer la valeur $\log \mathrm{K}^{\circ}_{a_1}\mathrm{K}^{\circ}_{a_2} = 30 \pm 1$. Cette valeur est voisine de la valeur théorique 31,3, toutefois, compte tenu de l'imprécision de la valeur expérimentale, on ne peut déduire la masse effective des trous.

2° *Domaine des associations. (Partie II du cycle thermique 220 °C < T < 390 °C.)*

Au-dessus de 220 °C, la concentration en trous décroît très rapidement, cette variation peut être expliquée par la formation d'associations en lacunes neutres $(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}$ qui ne donnent naissance, dans l'intervalle de bande interdite, ni à des niveaux donneurs ni à des niveaux accepteurs. Ce phénomène peut être schématisé de la façon suivante :

$$\begin{aligned} V''_{Sn} + h^{\circ} &\rightleftarrows V'_{Sn} - E_{a_2} \\ V'_{Sn} + h^{\circ} &\rightleftarrows V^{\times}_{Sn} - E_{a_1} \\ 2\,V^{\times}_{Sn} &\rightleftarrows (V_{Sn}V_{Sn})^{\times} + H_{ass} \end{aligned}$$

Pour tenir compte de ces associations, l'expression de δ doit être alors modifiée :

$$\delta = [V^{\times}_{Sn}] + [V''_{Sn}] + 2[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}] \qquad (21)$$

L'application de la loi d'action des masses aux équilibres précédents conduit à

$$\frac{[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}]}{[V^{\times}_{Sn}]^2} = K_{ass} = K^{\circ}_{ass} e^{-H_{ass}/kT} \qquad (22)$$

et

$$\frac{[V^{\times}_{Sn}]}{p^2[V''_{Sn}]} = \frac{1}{K^{\circ}_{a_1}K^{\circ}_{a_2}T^3} e^{(E_{a_1}+E_{a_2})/kT} \qquad (23)$$

A la température d'équilibre la concentration en

TABLEAU I

Énergies d'ionisation déduites des variations thermiques entre — 60 et 220 °C.

Échantillon		A	B	C	D	E	F
Partie I du cycle thermique	p_s^{I} (cm^{-3})	$1{,}7 10^{17}$	$1{,}8.10^{17}$	$6{,}3.10^{17}$	$1{,}3.10^{18}$	$1{,}7.10^{18}$	$5{,}5.10^{18}$
	$(E_{a_1} + E_{a_2})$ (eV)	0,28	0,09	0,06	0,07	0,00	0,05
Partie III du cycle thermique	p_s^{III} (cm^{-3})	$6{,}0.10^{16}$		$6{,}3.10^{16}$		$2{,}5.10^{17}$	$5{,}0.10^{17}$
	$(E_{a_1} + E_{a_2})$ (eV)	0,40		0,32		0,08	0,12

lacunes neutres $[V^{x}_{Sn}]$ est négligeable devant la concentration en lacunes ionisées $[V''_{Sn}]$; de plus, dans un domaine de température où les associations sont prépondérantes, la relation (21) devient

$$\delta \approx 2[(V_{Sn}V_{Sn})^{x}] \qquad (24)$$

En tenant compte des équations (8) et (24), la combinaison des équations (22) et (23) donne :

$$p = \left[\frac{2\delta(K^{o}_{a_1}K^{o}_{a_2})^2}{K^{o}_{ass}}\right]^{1/6} . T . e^{-[2(E_{a_1}+E_{a_2})-H_{ass}]/6kT} \qquad (25)$$

La représentation de $\log p - \log T = f(1/T)$ doit être linéaire et la pente permet de déterminer l'énergie d'association H_{ass}. En fait, dans le domaine des associations ($T > 220$ °C), les valeurs de p obtenues par variations thermiques (fig. 4 A et fig. 4 B) ne correspondent pas à des états d'équilibre car elles ont été déterminées cinq minutes environ après que la température de régulation ait été atteinte : il a donc été nécessaire d'effectuer des recuits à des températures comprises entre 220 et 500 °C pendant quinze heures, temps suffisant pour que l'équilibre soit atteint. Les échantillons scellés sous argon dans de petites ampoules en quartz sont alors rapidement trempés à 0 °C et le coefficient de Hall est ensuite déterminé à température ambiante. En supposant que la concentration en lacunes associées ne soit pas modifiée au cours de la trempe, le nombre de porteurs p déterminé à température ambiante représente aussi le nombre de porteurs à la température de recuit compte tenu de la faible valeur de l'énergie d'ionisation des lacunes neutres V^{x}_{Sn}. La figure 9 rend compte des résultats expérimentaux obtenus sur deux échantillons de composition correspondant respectivement à

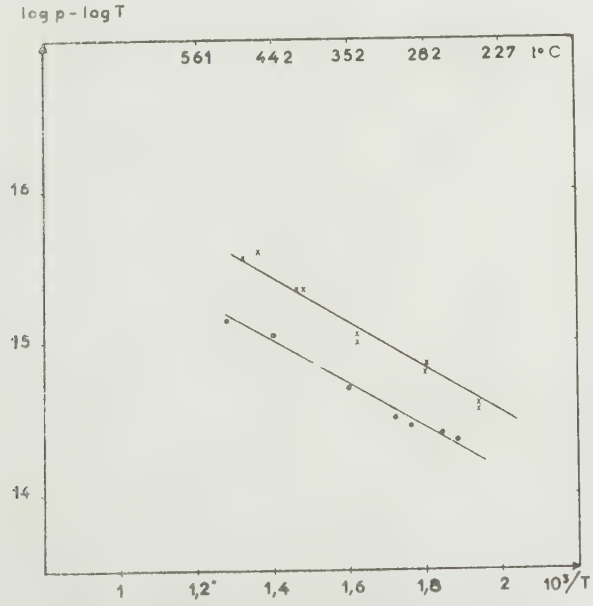


Fig. 9. — Variations de l'expression $\log p - \log T$ en fonction de la température de recuit.
● échantillon correspondant à $\delta = 1{,}3.10^{18}$ cm^{-3}.
× échantillon correspondant à $\delta = 3{,}5.10^{18}$ cm^{-3}.

$\delta = 3{,}5.10^{18}$ cm^{-3} et $\delta = 1{,}3.10^{18}$ cm^{-3}. Les valeurs du nombre de porteurs p relatives à un échantillon déterminé sont caractéristiques de la température du dernier recuit et sont indépendantes des recuits antérieurs. Par conséquent, les valeurs obtenues correspondent bien à des équilibres véritables et non à des changements de composition consécutifs à un départ de soufre.

La valeur moyenne

$$H_{ass} - 2(E_{a_1} + E_{a_2}) = -(1{,}75 \pm 0{,}06) \text{ eV}$$

est obtenue à partir de la pente des droites; les valeurs de K^{o}_{ass} sont déterminées à une température donnée par l'ordonnée des droites : les valeurs ainsi obtenues, rassemblées dans le tableau II montrent que la constante d'association K^{o}_{ass} varie d'un facteur 100 quand δ varie d'un facteur 3 environ. Une étude plus approfondie de ce phénomène d'associations est actuellement en cours.

3° *La température à laquelle ont été portés les échantillons au cours du cycle thermique est supérieure à 220 °C. (Partie III du cycle thermique.)*

Dans la partie III du cycle thermique, les échantillons étudiés portés précédemment à une température supérieure à 220 °C, comportent des associations. Le nombre de porteurs à saturation p_s^{III} des échantillons étudiés est égal au nombre total de lacunes non associées :

$$p_s^{III} = 2[V''_{Sn}] + 2[V^{x}_{Sn}] \qquad (26)$$

Si on suppose que la concentration en associations est gelée en dessous de la température T_s, la combinaison des équations (26) et (13) conduit de nouveau à l'expression (16) qui permet de déterminer les valeurs de l'énergie d'ionisation $(E_{a_1} + E_{a_2})$. Pour un échantillon donné, les nouvelles valeurs de $(E_{a_1} + E_{a_2})$ (tableau I) sont supérieures à celles trouvées en l'absence d'associations dans la partie I du cycle thermique.

4° *Conclusions.*

L'allure particulière des courbes de variations thermiques peut être expliquée par le phénomène d'association qui prend naissance à partir de 220 °C. Une étude quantitative de ce phénomène est possible en effectuant des recuits à diverses températures.

Lorsque des échantillons n'ont pas été chauffés au delà de 220 °C c'est-à-dire lorsqu'ils ne comportent pas d'associations, leur énergie d'ionisation est faible. Ce résultat est valable pour tous les échantillons excepté pour l'échantillon A. Les valeurs élevées des énergies correspondant à des échantillons qui comportent des associations sont difficiles à expliquer; il est possible que l'hypothèse du gel des associations à une température inférieure à T_s ne soit pas valable.

L'anomalie présentée par l'échantillon A peut être expliquée en supposant qu'il comporte dès le départ des associations; ce comportement exceptionnel est peut être en relation avec la position particulière de cet échantillon sur la bordure riche en étain. Une étude plus approfondie est actuellement en cours.

b) Étude de la conductibilité intrinsèque.

1° *Détermination de la largeur de bande interdite* E_i *et de la constante* K_i^0.

Les courbes de variations thermiques du coefficient de Hall (fig. 4A et 4B) présentent une partie linéaire commune pour des températures supérieures à 390 °C; il en est de même des courbes de résistivité (fig. 5A et 5B). Au voisinage de cette température, la conductibilité devient intrinsèque car le coefficient de Hall devient négatif et les propriétés électroniques ne dépendent plus de la composition des échantillons Cette conductibilité intrinsèque lors du refroidissement s'étend vers des températures plus basses que 390 °C, jusqu'à 350 °C environ. L'apparition de la conductibilité intrinsèque à ces basses températures peut être expliquée par la diminution rapide du nombre de trous provoquée par le phénomène d'associations. La figure 10 représente les variations de $\log \frac{n_i}{T^{3/2}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

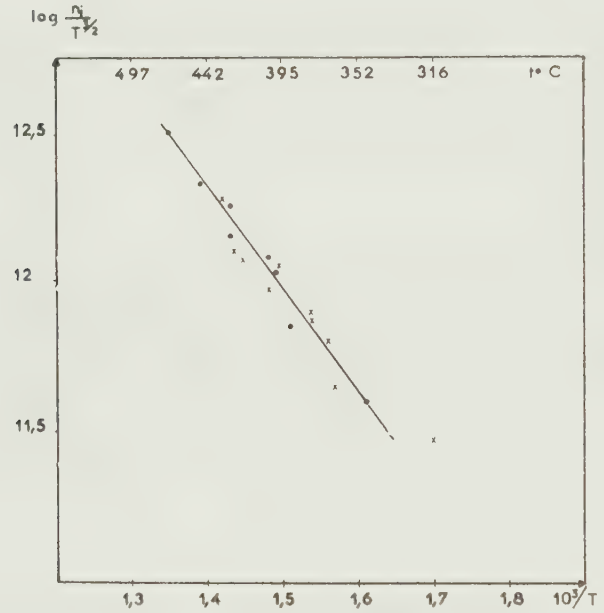


Fig. 10. — Variations de l'expression $\log \frac{n_i}{T^{3/2}}$ en fonction de la température.

Pour calculer n_i à l'aide de l'expression $n_i = -\frac{3\pi}{8eR} \cdot \frac{b}{b+1}$, la valeur $b = 3$ a été adoptée : cette valeur a été rapportée pour SnSe ([14]) et les propriétés de SnS sont très semblables à celles de SnSe ([15]). En accord avec l'expression théorique (20) la représentation est linéaire et conduit à une largeur de bande interdite $E_i = 1{,}38$ eV. La différence entre la valeur de l'ordonnée à l'origine $ln\ (K_i^0)^{1/2} = 39{,}6 \pm 0{,}2$ de la droite (fig. 10) et la valeur théorique $ln\ 2\left(\frac{2\pi mk}{2}\right)^{3/2} = 36$ est trop importante pour être imputable à l'assimilation des masses effectives des porteurs à la masse de l'électron libre; elle ne peut être expliquée que par la variation de E_i avec la température suivant une loi de la forme $E_i = E_i^0 - \beta T$; si cette expression est reportée dans l'équation (20) on obtient :

$$\beta \quad (6{,}2 \pm 0{,}1).10^{-4}\ \text{eV.deg}^{-1}$$

La valeur β ainsi calculée conduit à une largeur de bande interdite $E_i = (1{,}38 - 6{,}2.10^{-4}\ T)$ eV qui, à température ambiante est égale à 1,25 eV. Ces résultats ne sont pas en désaccord avec les valeurs déterminées optiquement par Albers ([16]) ($E_i = 1{,}07$ eV) et par Rau ([2]) ($E_i = 1{,}21 - 4{,}8.10^{-4}\ T$) eV. En effet, d'une façon générale, la largeur de bande interdite déterminée par voie optique est inférieure à celle obtenue à partir des variations thermiques du coefficient de Hall ou de la résistivité.

D'autre part, la pente des courbes de résistivité (fig. 5A et 5B) conduit à la valeur $E_i = (1{,}6 \pm 0{,}1)$ eV. On n'accordera toutefois à cette valeur qu'une importance relative car l'expression de la résistivité fait intervenir la mobilité dont la loi de variation avec la température dans le domaine intrinsèque n'a pu être déterminée. Les variations thermiques de résistivité ont permis à Anderson et ses collaborateurs ([17, 18]) et ([19]) de déduire la valeur $E_i = 1{,}2$ eV.

2° *Variations de la mobilité de Hall avec la température.*

A partir des variations thermiques du coefficient de Hall et de la résistivité il est possible pour chaque température de déduire la mobilité de Hall définie par $\mu_H = \frac{R}{\rho} = \frac{3\pi}{8}\mu_h$. Les courbes de la figure 11

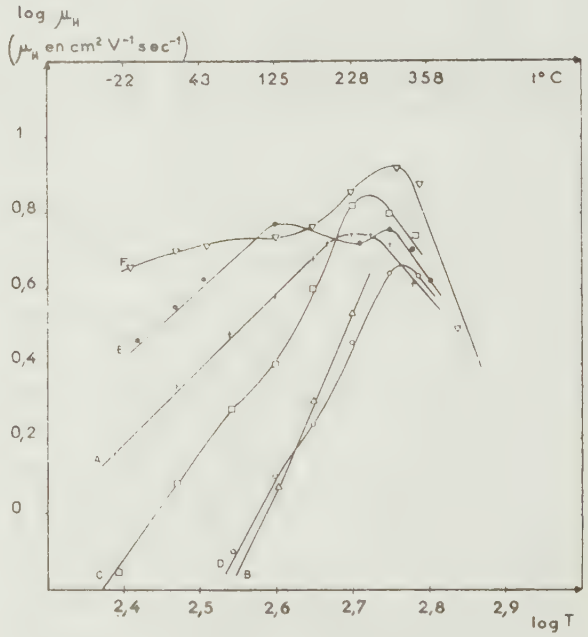


Fig. 11. — Variations de la mobilité de Hall en fonction de la température.

représentent les variations de $\log \mu_H$ en fonction de $\log T$ pour les différents échantillons. Lorsque la température augmente, la mobilité de Hall croît suivant la loi approchée $\mu_H = kT^n$ où n est

compris entre 2 et 4 et semble varier avec la composition de l'échantillon : ce comportement traduit une interaction prédominante entre les porteurs et les imperfections V''_{Sn}. Au delà de 250 °C, la décroissance semble correspondre au début du domaine intrinsèque des mobilités où l'interaction entre les porteurs et les vibrations thermiques du réseau prédomine. Le domaine intrinsèque des mobilités déterminé sur les monocristaux débute à des températures beaucoup plus basses (200 °K) ([10]). Il est certain que la mobilité des porteurs dans les échantillons frittés est très affectée par les joints de grains entre cristallites. De plus, il faut tenir compte de l'anisotropie du monocristal du sulfure d'étain. Pour un monocristal de composition correspondant à $\delta_i = 1.10^{17}$ cm^{-3} la mobilité à température ambiante, déterminée perpendiculairement à l'axe c du cristal orthorombique, est égale à 90 cm^2.V^{-1}.s^{-1}, tandis que pour un échantillon fritté de même composition, elle est égale à 1 cm^2.V^{-1}.s^{-1} (cette mobilité est déterminée dans un plan perpendiculaire à la direction de la pression appliquée, lors de la fabrication de l'échantillon).

D. — Le domaine d'existence du sulfure d'étain.

La construction du domaine d'existence du sulfure d'étain nécessite la connaissance à chaque température de l'écart à la stœchiométrie le long des bordures riche en soufre et riche en étain, cet écart à la stœchiométrie après le choix d'un modèle électronique convenable peut être déduit des mesures de la concentration en porteurs déterminée après la trempe des échantillons. La figure 12 montre que les concentrations en porteurs obtenues par

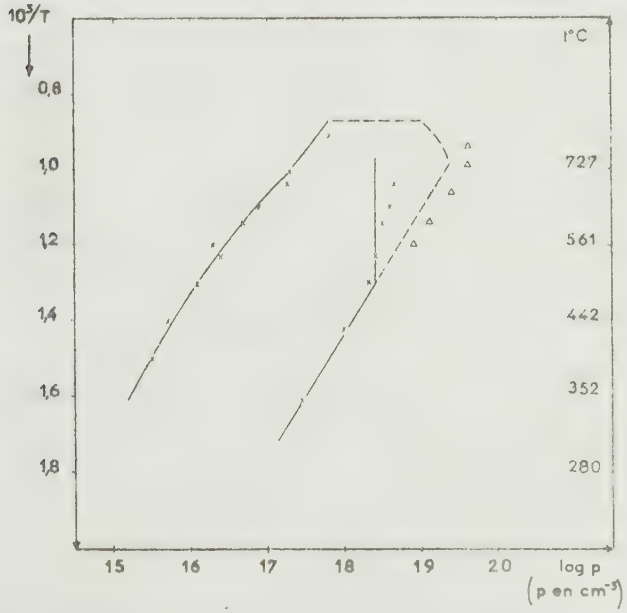


Fig. 12. — Variations du nombre de porteurs déterminés par effet Hall le long des bordures du domaine d'existence.
—— — bordures données par Albers,
× nos résultats,
△ résultats de Rau calculés.

Albers ([1]) sur des monocristaux sont en parfait accord avec nos déterminations sur les échantillons frittés. Sur cette même figure, les résultats de Rau ont été reportés : ces derniers relatifs à la bordure riche en soufre ont été calculés par la relation $p = 2[V''_{Sn}]$ à partir des concentrations $[V''_{Sn}]$ limites données par cet auteur.

1° *Bordure riche en soufre du domaine d'existence.*

Aux températures supérieures à 500 °C, les termes $[V^{\times}_{Sn}]$ et $2[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}]$ figurant dans l'équation (21) sont négligeables. D'autre part, l'énergie d'ionisation étant très faible, il est possible d'écrire que la concentration $[V''_{Sn}]$ à température ambiante est égale à la concentration $[V''_{Sn}]$ à la température T; par conséquent :

$$\delta_i = [V''_{Sn}]_T = [V''_{Sn}]_{300\,°K} = \left(\frac{p}{2}\right)_{300\,°K} \qquad (27)$$

et la détermination du coefficient de Hall après trempe permet d'obtenir directement la déviation de stœchiométrie. En fait, la courbe de la figure 3 relative à la bordure riche en soufre ainsi que les courbes d'équilibre de la figure 1 font apparaître qu'au-dessus de 550 °C, la trempe devient inefficace le long de cette bordure; par conséquent, le coefficient de Hall déterminé à température ambiante ne permet pas de calculer le nombre de porteurs présents à haute température. Il est alors nécessaire pour connaître la déviation à la stœchiométrie d'extrapoler les parties linéaires des courbes d'équilibre $\log [V''_{Sn}] = f(\log p_{S_2})$ (fig. 1) jusqu'aux pressions de soufre correspondant à la bordure riche en soufre qui ont été déterminées expérimentalement (cf. § B. II). La courbe en tirets « *a* » de la figure 13 représente cette bordure.

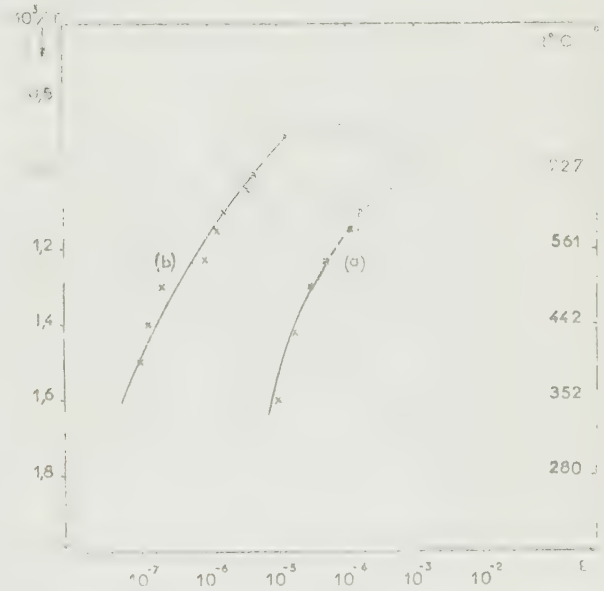


Fig. 13. — Domaine d'existence du sulfure d'étain.
(*a*) : bordure riche en soufre
(*b*) : bordure riche en étain

Aux températures inférieures à 500 °C, les valeurs de δ calculées par la formule (27) (courbe en traits pleins « *a* » de la figure 13) ne représentent pas les valeurs exactes de la déviation à la stœchiométrie. En effet, le phénomène d'associations ne peut plus être négligé et la véritable limite du domaine est décalée vers la droite. Lorsque les associations sont prépondérantes, l'écart à la stœchiométrie est donné par $\delta_T = 2[(V_{Sn}V_{Sn})^x]$ la combinaison de cette équation avec l'équation (25) conduit à :

$$\frac{\delta_T}{2} = \frac{p^6 K^o_{ass}}{4(K^o_{a_1} K^o_{a_2})^2 T^6} \cdot e^{-[H_{ass} - 2(E_{a_1} + E_{a_2})]/kT} \qquad (28)$$

Toutes les grandeurs figurant dans cette relation sont connues excepté K^o_{ass} qui, on l'a vu, varie très fortement avec la composition. Par conséquent, la détermination de δ correspondant à une partie de la bordure nécessite la connaissance de la loi de variation de K^o_{ass} en fonction de δ. Une étude est actuellement en cours sur ce point.

2° *Bordure riche en étain du domaine d'existence.*

On a vu que les faibles valeurs de $[V''_{Sn}]$ relatives à des échantillons dont la composition se situe sur la bordure riche en étain (fig. 1) peuvent être interprétées grâce à l'intervention de porteurs intrinsèques; toutefois l'isotherme relative à 700 °C calculée à partir du coefficient de HALL de l'échantillon A présente une anomalie. De plus, la courbe de variation thermique du coefficient de HALL de ce même échantillon possède une pente anormalement élevée. Il est possible que ces deux anomalies puissent être expliquées par la formation d'associations à la température de préparation. Dans ces conditions, les valeurs de δ déterminées après trempe à partir du coefficient de HALL grâce à la relation (27) (courbe en traits pleins « *b* » sur la figure 13) ne représentent pas le véritable écart à la stœchiométrie. La présence d'associations en faible concentration à ces hautes températures devraient entraîner un léger décalage de la bordure vers la droite. Aux basses températures, ce décalage devrait être nettement plus important. Une étude plus précise sur le phénomène d'associations présenté par ces échantillons a été entreprise.

E. — Résumé des résultats.

L'hypothèse d'un mécanisme de désordre de SCHOTTKY permet de rendre compte des propriétés électroniques du sulfure d'étain. Les valeurs numériques obtenues pour les constantes K^o et les énergies E ou H associées aux différents équilibres intervenant entre imperfections atomiques et électroniques sont rassemblées dans le tableau II. Elles peuvent être comparées aux résultats obtenus par d'autres auteurs sur des monocristaux de sulfure d'étain.

Conclusions.

L'étude de certaines propriétés du sulfure d'étain a été faite par effet HALL sur des échantillons frittés et retraités sous pression de soufre contrôlée : elle nous a permis de retrouver et de préciser certains résultats obtenus sur des monocristaux à l'aide de la même technique et de techniques différentes. Ainsi,

TABLEAU II

Résumé des constantes et des énergies associées aux principaux équilibres entre imperfections contenues dans le sulfure d'étain.

Équilibre	K	K^o (cm^{-3} deg.$^{-3}$) K^o_v(cm^{-3} $torr^{-1/2}$) K^o_{ass}(cm^3)	E ou H (eV)	
			Nos résultats	Résultats obtenus sur des monocristaux
$V^x_{Sn} \rightleftarrows V'_{Sn} + h^o + E_{a_1}$. $V'_{Sn} \rightleftarrows V''_{Sn} + h^o + E_{a_2}$.	$K_{a_1} = K^o_{a_1} . T^{3/2} . e^{-E_{a_1}/kT}$ $K_{a_2} = K^o_{a_2} . T^{3/2} . e^{-E_{a_2}/kT}$	$\log K^o_{a_1} . K^o_{a_2} = 30 \pm 1$	$(E_{a_1} + E_{a_2}) \approx 0{,}07$ eV	
$\frac{1}{2} S_2(g) \rightleftarrows V^x_{Sn} + S_S{}^x(c) + H_v$	$K_v = K_v{}^o . e^{-H_v/kT}$	$\log K_v{}^o = 27 \pm 1$	$1{,}6 \pm 0{,}2$	0,95 RAU [2]
$2V^x_{Sn} \rightleftarrows (V_{Sn}V_{Sn})^x + H_{ass}$	$K_{ass} = K^o_{ass} . e^{-H_{ass}/kT}$	$\log K^o_{ass} = -26$ pour $\delta = 3{,}5 . 10^{18}$ cm^{-3} $\log K^o_{ass} = -24$ pour $\delta = 1{,}3 . 10^{18}$ cm^{-3}	$-1{,}60 \pm 0{,}06$	$-1{,}6$ (*) ALBERS [10]
$O \rightleftarrows e' + h^o + E_i$	$K_i = K_i{}^o . T^3 . e^{-E_i/kT}$	$2{,}4 . 10^{31}$	$E_i{}^o - \beta T$ $1{,}38 - 6{,}2 . 10^{-4} T$	$1{,}21 - 4{,}8 . 10^{-4} T$ RAU [2]

(*) Cette valeur a été calculée au moyen de l'équation (25), à partir des valeurs expérimentales du nombre de porteurs déterminées par ALBERS.

il a été possible d'adopter un modèle électronique selon lequel le sulfure d'étain, existant toujours avec un excès de soufre, comporte aux hautes températures, uniquement des lacunes d'étain doublement ionisées V''_{Sn} tandis qu'aux basses températures les lacunes associées $(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}$ prédominent.

Les variations thermiques du coefficient de HALL à basses températures ont permis de déterminer l'énergie d'ionisation des lacunes neutres $V^{\times}_{Sn}$ qui est très faible et voisine de 0,07 eV. A des températures supérieures à 390 °C environ apparaît le domaine intrinsèque; la variation de la largeur de bande interdite avec la température est donnée par la relation $E_i = (1{,}38 - 6{,}2.10^{-4}\ T)$ eV.

La détermination des bordures du domaine d'existence du sulfure d'étain qui doit tenir compte du phénomène d'associations principalement aux températures inférieures à 500 °C nécessite une étude plus précise qui est actuellement en cours.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. ALBERS et H. J. VINK. — *Chemisch Weekblad*, 1964, **61**, 61.

(2) H. RAU. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1966, **27**, 761.

(3) A. LICHANOT et S. GROMB. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1969, **268**, 174.
A. LICHANOT et S. GROMB. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1970, **270**, 131.

(4) R. F. BREBRICK et W. W. SCANLON. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 598.

(5) J. BLOEM. — *Philips Res. Rep.*, 1956, **11**, 273.

(6) F. A. KRÖGER. — *The Chemistry of Imperfect crystals*, North-Holland Publishing Company Amsterdam, 1964.

(7) FOURETIER. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1944, **218**, 191.

(8) NEWMANN. — *Z. phys. Chem.*, 1934, A **171**, 416.

(9) WEST et MENZIES. — *J. phys. Chem.*, 1929, **33**, 1880.

(10) W. ALBERS, C. HAAS, H. J. VINK et J. D. WASSCHER. — *J. of Appl. Phys. Suppl.*, 1961, **32**, 2220.

(11) W. ALBERS, C. HAAS et H. J. VINK. — *Philips Res. Rep.*, 1963, **18**, 372.

(12) H. RAU. — *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 731.

(13) K. SUDO. — *Sci. Rep. Tôhoku*, 1951, A **3**, 187.

(14) Y. MATUKURA, T. JAMAMOTO et A. OKAZAKIM. — *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.*, 1954, B **1**, 98.

(15) W. ALBERS, C. HAAS, H. OBER, G. R. SCHODDER et J. D. WASSCHER. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, **23**, 215.

(16) W. ALBERS, C. HAAS et F. VAN DER MAESEN. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, **15**, 306.

(17) M. C. CLARK et J. S. ANDERSON. — *Nature Lond.*, 1943, **152**, 75.

(18) J. S. ANDERSON et M. C. MORTON. — *Nature Lond.*, 1945, **155**, 112.

(19) J. S. ANDERSON et M. C. MORTON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184**, 83.

où p représente la concentration en trous libres h, n la concentration en électrons libres, $[V'_{Sn}]$ et $[V''_{Sn}]$ les concentrations en lacunes simplement et doublement ionisées.

La concentration $[V'_{Sn}]$ étant toujours négligeable[1], la déviation de stoechiométrie δ, exprimée en nombre d'atomes de soufre en excès par cm^3, est donnée par l'équation:

$$\delta = [V''_{Sn}] + [V^{\times}_{Sn}] + 2[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}]. \quad (2)$$

Dans la mesure où la valeur de δ est assez importante et la température assez faible pour qu'il soit possible de négliger n, la relation (1) s'écrit:

$$p = 2[V''_{Sn}] \quad (3)$$

et l'application de la loi d'action des masses aux équilibres I, II et III compte tenu de l'équation (3) conduit à:

$$\frac{2[V^{\times}_{Sn}]}{p^3} = \frac{1}{K_{a_1}K_{a_2}} \quad (4)$$

$$\frac{[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}]}{[V^{\times}_{Sn}]^2} = K_{ass} \quad (5)$$

où les constantes K ont pour expressions:

$$K_{a_1} = K^0_{a_1}T^{3/2}e^{-E_{a_1}/kT} \quad (6)$$

$$K_{a_2} = K^0_{a_2}T^{3/2}e^{-E_{a_2}/kT} \quad (7)$$

$$K_{ass} = K^0_{ass}\, e^{-H_{ass}/kT}. \quad (8)$$

Les termes préexponentiels de ces dernières relations sont directement reliés aux variations d'entropies relatives aux réactions I, II et III. Dans le cas où interviennent des trous libres (réactions I et II), la variation d'entropie est principalement attribuable au mouvement de translation et la constante est de la forme $K^0T^{3/2}$ où $K^0_{a_1} = 4(2\pi m^*_h k/h^2)^{3/2}$ et $K^0_{a_2} = (2\pi m^*_h k/h^2)^{3/2}$. Dans le cas de la réaction III, la variation d'entropie due à la formation d'associations peut être séparée en deux termes, un terme de configuration et un terme de vibration faisant intervenir les fréquences relatives aux lacunes simples $V^{\times}_{Sn}$ et associées $(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}$; le facteur préexponentiel dans la relation (8) est alors indépendant de la température[7b].

La combinaison des équations (2) à (5) conduit à la relation:

$$\frac{K_{ass}}{K_{a_1}K_{a_2}} = \frac{1}{p^6}[K_{a_1}K_{a_2}(2\delta - p) - p^3]. \quad (9)$$

L'étude du phénomène d'associations à partir de cette équation peut être faite

– soit en déterminant directement le nombre de trous présents à une température T que nous appellerons température d'équilibre pour rappeler que la formation et la destruction des associations est lente et que le coefficient de Hall mesuré expérimentalement ne peut avoir de signification que lorsque l'état d'équilibre est atteint.

– soit en déterminant le nombre de trous présents à température ambiante après que l'échantillon ait été recuit à la température T pendant une durée suffisante, puis rapidement trempé à 0°C. Cette dernière façon d'opérer suppose tout d'abord que la trempe gèle les associations et ensuite que le nombre de trous présents à température ambiante représente le nombre de trous présents à la température d'équilibre; cette dernière hypothèse est justifiée grâce à la faible énergie d'ionisation des lacunes $V^{\times}_{Sn}$: $(E_{a_1} + E_{a_2}) = 0{,}07$ eV[1].

(a) *Etude des associations à la température même de l'équilibre*

L'équation (9) qui est rigoureuse peut être réduite à une forme plus simple dans la mesure où le phénomène d'associations est étudié dans un domaine de température où les associations sont largement prépondérantes vis-à-vis des lacunes simples. Dans ces conditions, on peut négliger les concentrations $[V''_{Sn}]$ et $[V^{\times}_{Sn}]$ devant le terme $2[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}]$ et l'équation (2) devient:

$$\delta = 2[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}]. \quad (10)$$

De même, l'équation (9) s'écrit alors:

$$\frac{K_{ass}}{K_{a_1}K_{a_2}} = \frac{2\delta}{p^6} K_{a_1}K_{a_2} \quad (11)$$

soit en tenant compte des relations (6), (7) et (8):

$$\frac{p}{T} = \left[\frac{2\delta(K^0_{a_1}K^0_{a_2})^2}{K^0_{ass}}\right]^{1/6} e^{-[2(E_{a_1}+E_{a_2})-H_{ass}]/6kT}. \quad (12)$$

La courbe $\log(p/T) = f(1/T)$ doit donc être linéaire et permet de déterminer l'enthalpie de formation des associations H_{ass} et la constante K^0_{ass} si la déviation de stoechiométrie de l'échantillon est connue.

(b) *Etude des associations à température ambiante après recuit et trempe des échantillons*

Si on considère que la trempe est efficace en ce qui concerne le gel des imperfections atomiques, la concentration en associations à température ambiante représente aussi la concentration en associations à la température de recuit. De plus, à 300°K où sont étudiées les propriétés électroniques des échantillons, l'équation d'électroneutralité (3) s'écrit:

$$p_{300} = 2[V''_{Sn}]_{300} \quad (13)$$

et l'équation (2) en tenant compte de l'équation (13) et du gel des associations conduit à la relation:

$$p = p_{300} + 2[V^{\times}_{Sn}]_{300}. \quad (14)$$

L'énergie d'ionisation des lacunes neutres est suffisamment faible pour pouvoir négliger, dans la plupart des cas, même à température ambiante, la concentration $[V^{\times}_{Sn}]_{300}$; dans ces conditions, l'équation (14) devient:

$$p = p_{300}. \quad (15)$$

Par conséquent, si les associations sont prépondérantes, l'équation (12) dans laquelle on remplace p par le nombre de trous déterminé à température ambiante après recuit permet d'étudier le phénomène d'associations.

Toutefois, lorsque le nombre de porteurs devient supérieur au nombre d'états accessibles $\lambda = 2(2\pi m^*_h kT/h^2)^{3/2}$, la concentration en lacunes neutres n'est plus négligeable et la concentration en trous doit être remplacée par l'activité des trous [7c]:

$$a = \gamma p. \quad (16)$$

Le coefficient d'activité γ tient compte de ce que les électrons obéissent alors à la statistique de Fermi Dirac; il a pour expression:

$$\gamma = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi}[e^{\eta}/F_{1/2}(\eta)] \quad (17)$$

avec

$$\eta = -\mu/kT \quad \text{et} \quad F_{1/2}(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{1+e^{(x-\eta)}}\,dx$$

où μ représente le potentiel chimique des électrons et $F_{1/2}(\eta)$, l'intégrale de Fermi dont les valeurs en fonction de η sont données par les tables de McDougall et Stoner [8]. Les valeurs de γ ont été calculées et représentées par Rosenberg en fonction de p/λ [9]. Dans ces conditions, les équations (4) et (9) deviennent:

$$\frac{\gamma^2 p^3}{2[V^{\times}_{Sn}]} = K_{a_1}K_{a_2} \quad (18)$$

$$\frac{K_{ass}}{K_{a_1}K_{a_2}} = \frac{1}{\gamma^4 p^6}[K_{a_1}K_{a_2}(2\delta - p) - \gamma^2 p^3]. \quad (19)$$

3. DONNEES EXPERIMENTALES

Le sulfure d'étain est synthétisé sous vide à partir des éléments très purs (étain à 99,9999 pour cent provenant des laboratoires Koch Light, soufre à 99,999 pour cent que l'on a purifié par sublimation). L'analyse par spectroscopie d'émission des éléments contenus dans le sulfure d'étain ainsi préparé puis broyé a décelé la présence de vanadium (3 ppm) et de traces de plomb et de cuivre (moins de 1 ppm). Les échantillons sont obtenus par compression de la poudre à l'état de petits parallélépipèdes.

Toutes les opérations de broyage, de compression et d'expérimentation sont faites sous atmosphère d'argon.

Neuf échantillons ont été étudiés: leur composition a été fixée par retraitement à hautes températures sous pression de soufre contrôlée. Les échantillons *A*, *B* et *C* ont été retraités à 560°C, 710°C et 390°C en présence du mélange (SnS + Sn), cette technique[4] permet de fixer leur composition sur la bordure riche en étain du domaine d'existence du sulfure d'étain. Les échantillons *D*, *E*, *F* et *H* ont été retraités à des températures comprises entre 600°C et 700°C sous différentes pressions de soufre, selon la technique utilisée par Brebrick et Scanlon[10] pour le sulfure de plomb. Les échantillons *G* et *J* ont été retraités à 580 et 390°C, leur composition correspond à la bordure riche en soufre du domaine d'existence.

Les variations thermiques du coefficient de Hall des échantillons *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F* et *J* ont été étudiées sous atmosphère d'argon à l'aide d'un porte échantillon en quartz dont les sondes sont en tungstène. Les mêmes échantillons *A*, *B*, *F* et les échantillons *G* et *H* ont été étudiés par recuits. Ils sont tout d'abord scellés sous atmosphère raréfiée d'argon dans de petites ampoules en quartz et portés pendant une quinzaine d'heures à la température de recuit désirée; les ampoules sont ensuite rapidement trempées dans un bain d'eau et de glace.

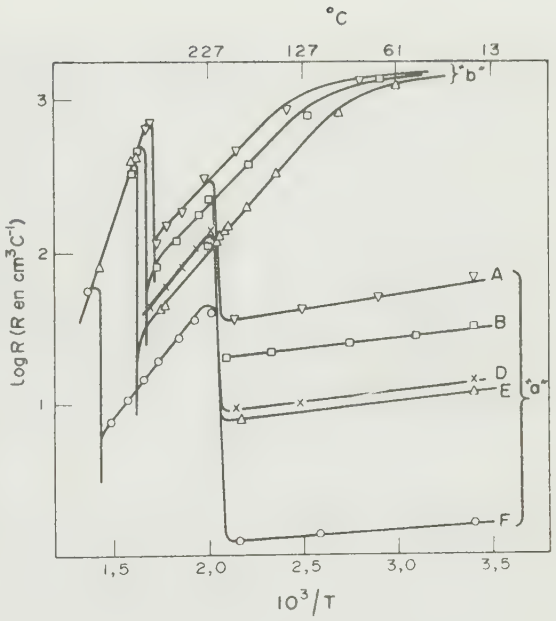


Fig. 1. Variations thermiques du coefficient de Hall.

4. ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

(a) *Variation du coefficient de Hall avec la température*

Les variations thermiques du coefficient de Hall R des échantillons *A*, *B*, *D*, *E* et *F* sont représentées sur la Fig. 1.

Contrairement aux expériences antérieures [1], [2], les valeurs du coefficient de Hall correspondent ici aux états d'équilibre; en particulier pour les températures supérieures à 220°C, la cinétique de formation des associations est lente et la durée de l'évolution du coefficient de Hall est de l'ordre de quelques heures. D'une façon générale, des chauffages et des refroidissements successifs donnent des résultats reproductibles. Cependant, lorsque les échantillons ont été portés à une température supérieure à 220°C, la partie '*b*' des courbes d'équilibres correspondant à la région des basses températures est nettement différente de la partie '*a*' obtenue lorsque les échantillons n'ont pas été portés à plus de 220°C. Dans une précédente publication[1], il a été montré que la rapide croissance du coefficient de Hall observée à 220°C est due à la formation d'associations de lacunes d'étain $(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}$ dont la concentration décroît quand la température croît. Enfin, aux températures élevées, le coefficient de Hall devient négatif et intrinsèque, et les valeurs d'équilibre sont atteintes rapidement*.

On peut remarquer que, quelle que soit la composition des échantillons, les associations commencent à se former à une même température voisine de la température de Tamman. Par contre, lorsque les associations sont formées, des réchauffements et refroidissements successifs en dessous de 220°C conduisent à des états d'équilibre comme le montrent les courbes de la partie '*b*' de la Fig. 1. Aux températures inférieures à 80°, le coefficient de Hall tend vers une limite commune ($R \approx 10^3\,cm^3\,.\,C^{-1}$) due, comme on le verra, à la présence d'impuretés.

(b) *Etude des recuits*

Les échantillons *A*, *B*, *F*, *G* et *H* ont subi

*Cependant, le changement de signe du coefficient de Hall à la température d'inversion est assez lent. Par exemple, dans le cas de l'échantillon *E*, la valeur d'équilibre $R = -400\,cm^3\,.\,c^{-1}$ est obtenue à 345°C au bout de six heures.

des recuits de plusieurs heures à des températures comprises entre 220 et 500°C*. La détermination du coefficient de Hall à température ambiante après trempe des échantillons a conduit aux courbes de la Fig. 2 sur laquelle les courbes d'équilibre relatives aux échantillons *A*, *B* et *F* obtenues précédemment ont été portées en tirets. Les variations de log *R* en fonction de l'inverse de la température sont représentées par des droites sensiblement parallèles. Comme *p* et *R* sont reliés par l'expression $p=(3\pi/8)(1/Re)$, il est possible

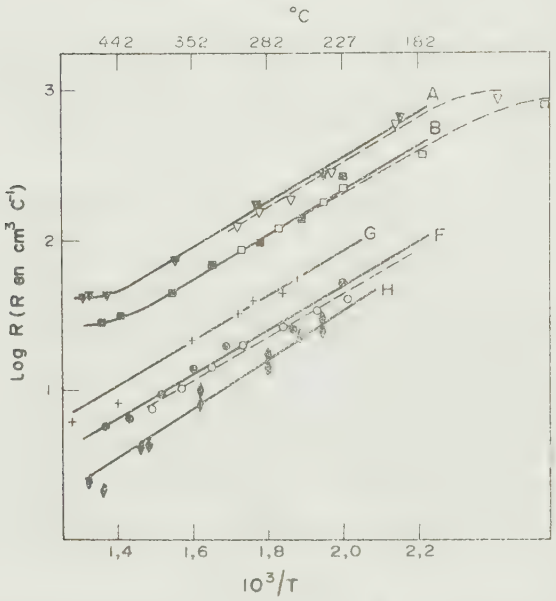


Fig. 2. Variations du coefficient de Hall en fonction de la température de recuit: ——— Courbes de recuits ▼, ■, +, ●, ◆, – – – – – Courbes de variations thermiques ▽, □, ○.

d'expliquer les variations linéaires obtenues, à partir de l'équation (12), dans la mesure où l'énergie H_{ass} est assez importante pour que le terme exponentiel soit prépondérant. D'autre part, la superposition aux erreurs expérimentales près des courbes d'équilibre et de recuit relatives aux échantillons *A*, *B* et *F* montre que les hypothèses qui ont conduit à l'équation (12) sont valables: en particulier, la trempe est efficace et l'énergie d'ionisation des lacunes neutres est faible.

Dans des travaux antérieurs[1], nous avions été amenés à supposer que la pente très faible correspondant à des échantillons qui n'avaient pas été portés à une température supérieure à 220°C (Fig. 1, partie '*a*') était attribuable au phénomène d'ionisation des lacunes et que la pente importante observée dans le cas de certains échantillons était peut-être due à la présence d'associations formées lors de la préparation. Les expériences reportées sur la Fig. 3 confirment

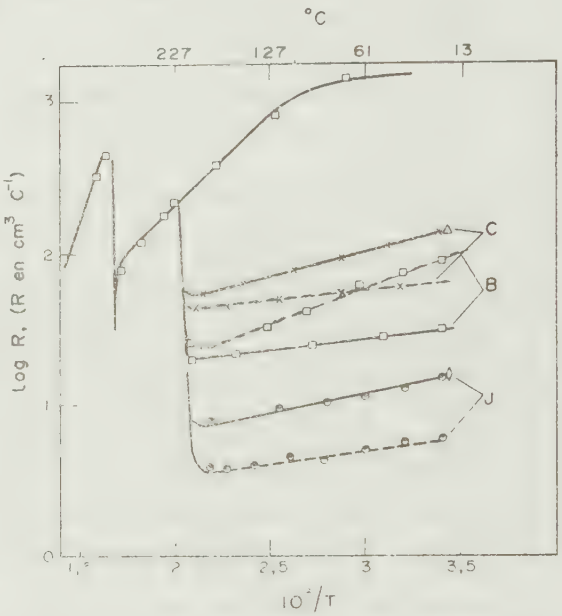


Fig. 3. Influence du recuit sur les variations thermiques du coefficient de Hall: ——— Courbes obtenues après préparation, × *C* ($T_{prép.}=390°C$), □ *B* ($T_{prép.}=700°C$), ◓ *J* ($T_{prép.}=390°C$), – – – – – Courbes obtenues après recuit, × *C* ($T_{rec}=500°C$), △ ($T_{rec}=390°C$); □ *B* ($T_{rec}=306°C$), ◓ *J* ($T_{rec}=500°C$), ◇ ($T_{rec}=390°C$).

cette dernière hypothèse. Les variations thermiques du coefficient de Hall des échantillons *C* et *J* effectuées aussitôt après la préparation à 390°C, température à laquelle les associations peuvent se former, présent-

*Au dessus de 500°C, la composition des échantillons varie consécutivement à un départ de soufre.

ent une pente plus importante* qu'après un recuit à 500°C, température à laquelle les associations sont beaucoup moins stables. Inversement, l'échantillon *B* préparé à 700°C présente une pente faible mais un recuit à 306°C entraîne un accroîssement important de celle-ci. Il n'est pas exclu que les échantillons correspondant à des pentes faibles ne soient pas totalement dépourvus d'associations mais le comportement de l'échantillon *B* semblerait montrer que la concentration en associations est alors tout-à-fait négligeable devant la concentration en lacunes ionisées. En effet, la courbe de recuit relative à l'échantillon *B* ainsi que celle relative à l'échantillon *A* (Fig. 2) semblent présenter un palier au voisinage immédiat de 500°C; ce résultat s'explique très bien par la disparition des associations car le nombre de porteurs est alors uniquement lié à l'écart à la stoechiométrie puisque l'ionisation des lacunes neutres est pratiquement totale. Or, aussi bien pour *A* que pour *B*, les valeurs de ces paliers sont voisines de celles obtenues à température ambiante aussitôt après préparation (Fig. 1). Ce résultat peut être étendu aux échantillons *D* et *E*: en effet, l'extrapolation des parties linéaires des variations thermiques correspondant aux associations conduit à 500°C ($1/T \approx 1{,}3 \cdot 10^{-3}$) à des valeurs voisines de celles obtenues aussitôt après préparation. Seul l'échantillon *F* dont la déviation de stoechiométrie est importante comporterait encore une quantité notable d'associations à 500°C.

Enfin, d'après le modèle adopté, la concentration en associations relative à un échantillon préparé sous pression de soufre contrôlée à une température déterminée devrait être identique à celle observée sur ce même échantillon recuit sous atmosphère inerte à la température de préparation. Or les échantillons *C* et *J* qui avaient été recuits à 500°C ont donné, après un deuxième recuit à 390°C, des coefficients de Hall identiques à ceux observés après leur préparation. Par conséquent, la teneur en associations dans un échantillon de composition déterminée dépend uniquement de la température à laquelle il a été soumis.

5. CONSTRUCTION DU DOMAINE D'EXISTENCE DU SULFURE D'ETAIN

Dans une précédente publication[1], le domaine d'existence du sulfure d'étain avait été construit comme l'avait fait Albers et Vink [4] à partir du nombre de porteurs déterminés à température ambiante sur des échantillons 'bordure' trempés en négligeant le phénomène d'associations. Grâce aux résultats ci-dessus, il est maintenant possible d'établir le domaine d'existence en tenant compte de la présence des associations.

En effet, si les échantillons étudiés sont préparés à haute température, leur teneur en associations est négligeable et l'écart à la stoechiométrie est très voisin de $p_{300}/2$. En fait, il est possible de faire une détermination plus précise grâce au nombre de porteurs déterminés à 220°C: au voisinage de cette température, les courbes d'ionisation présentent un palier de saturation où le nombre de porteurs p_s correspond à une ionisation des lacunes pratiquement totale et par conséquent on a:

$$\delta = [V''_{Sn}]_{220°C} = \frac{p_s}{2}.$$

Il est alors possible de déduire à partir des courbes d'ionisation les valeurs $K^0_{a_1} K^0_{a_2} = 1 \cdot 10^{30}\ \mathrm{cm}^{-6} \cdot K^{-3}$ et $(E_{a_1} + E_{a_2}) = 0{,}07$ eV[1]. Cependant, lorsque la valeur p_s est supérieure à $2 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm}^{-3}$, la correction due à $[V^{\times}_{Sn}]$ n'est plus négligeable; elle peut être faite à partir de l'équation (18) à l'aide des valeurs numér-

*Cette pente que l'on peut expliquer qualitativement par la destruction des associations est nettement inférieure à celles des droites qui correspondent à l'état d'équilibre (Fig. 1 partie '*b*'). On peut remarquer de plus que sa valeur varie d'un échantillon à l'autre. Comme les mesures ont été effectuées sur des échantillons trempés, il est possible que ce phénomène soit lié à des considérations cinétiques bien que les valeurs expérimentales portées sur la Fig. 3 aient été obtenues au bout de plusieurs heures en l'absence de toute évolution.

iques ci dessus, d'où:

$$\delta = [V''_{Sn}] + [V^{\times}_{Sn}] = \frac{p_s}{2} + [V^{\times}_{Sn}]_{220°C}. \quad (20)$$

En revanche, les échantillons 'bordure basses températures' comportent des associations et on constate sur la Fig. 3 que les valeurs de p_s apparentes obtenues ne correspondent pas à la véritable déviation de stoechiométrie. Il est cependant possible de recuire les échantillons à 500°C pour faire disparaître les associations et déterminer ensuite la valeur correcte de p_s en effectuant une nouvelle variation thermique. Nous avons vu cependant que cette méthode n'est pas très sûre puisque pour certains échantillons la température de 500°C n'est pas suffisante pour faire disparaître les associations.

Nous avons donc opéré de la façon suivante: à partir des courbes de recuit relatives aux échantillons *A*, *B*, *D*, *E*, *F*, *G*, et *H* préparés à haute température, l'enthalpie de formation des association H_{ass} a été déterminée et la loi de variation de la constante d'association K^0_{ass} en fonction de δ a été établie (cf. équation (12)). La déviation de stoechiométrie $\delta = 2[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}]$ des échantillons préparés à basse température a été ensuite calculée à partir des valeurs expérimentales p_{300} à l'aide de cette même équation en utilisant les val eurs de K^0_{ass}, $K^0_{a_1}K^0_{a_2}$, H_{ass} et $E_{a_1} + E_{a_2}$ précédemment déterminées.

(a) *Détermination des grandeurs d'associations*

(i) *Enthalpie de formation des associations* H_{ass}. Les variations de $\log(p/T)$ en fonction de $1/T$ qui sont déduites des courbes des Figs. 1 et 2 sont représentées sur la Fig. 4. Les droites ainsi obtenues sont sensiblement parallèles entre elles et, compte-tenu de l'équation (12), leur pente permet de déterminer l'enthalpie de formation des associations $H_{ass} = -(1{,}4 \pm 0{,}1)$ eV. Cette valeur importante permet d'expliquer que le terme exponentiel $\exp[-(2(E_{a_1} + E_{a_2}) - H_{ass})/6kT]$

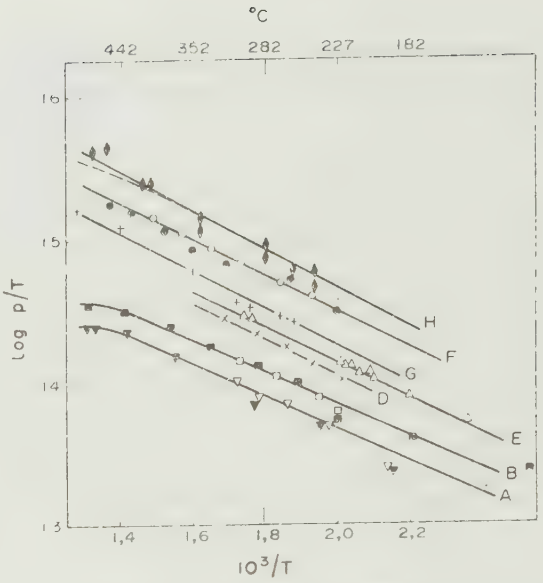


Fig. 4. Variations de $\log(p/T)$ en fonction de la température. ▼, ■, +, ●, ◆, valeurs obtenues après recuit. ▽, □, ○, valeurs obtenues par variations thermiques. – – – – – courbe calculée à partir de l'équation (19).

varie beaucoup plus rapidement avec la température que le terme T et par conséquent la variation $\log R = f(1/T)$ est sensiblement linéaire (Figs. 1 et 2).

(ii) *Constante d'associations* K^0_{ass}. La détermination de la constante K^0_{ass} découle de la connaissance de l'ordonnée à l'origine des droites de la Fig. 4 qui, d'après l'équation (12) représente l'expression $\log b = \frac{1}{6}\log[2\delta(K^0_{a_1}K^0_{a_2})^2/K^0_{ass}]$.

Les valeurs de δ ont été déterminées à l'aide de la relation (20), les concentrations $[V^{\times}_{Sn}]_{220°C}$ étant calculées à partir de l'équation (18). Le Tableau 1 montre que le terme $[V^{\times}_{Sn}]_{220°C}$* n'est plus négligeable lorsque $p_s/2$ est supérieur à $2 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}. D'autre part, la constante K^0_{ass} décroît régulièrement lorsque la déviation

*Lorsque les concentrations en lacunes neutres ne sont plus négligeables, la valeur de $\log p/T$ n'est pas reliée à $1/T$ par une relation linéaire comme le montre l'équation (19). Cependant, la courbe relative à l'échantillon *H* calculée à partir de cette équation ne s'écarte que très peu de la représentation linéaire pour des valeurs de p/T supérieures à 15,1 (courbe en tirets de la Fig. 4).

Tableau 1. *Constantes d'associations déduites des variations log $p/T = f(1/T)$*

Echantillon	*A*	*B*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
p_s	$2.6 \cdot 10^{17}$	$3{,}7 \cdot 10^{17}$	$8.3 \cdot 10^{17}$	$9.6 \cdot 10^{17}$	$5{,}7 \cdot 10^{18}$	$3{,}1 \cdot 10^{18}$	$8{,}2 \cdot 10^{18}$
$[V''_{Sn}]_{300}$	$3.0 \cdot 10^{14}$	$1.0 \cdot 10^{15}$	$1.0 \cdot 10^{16}$	$1.7 \cdot 10^{16}$	$5.2 \cdot 10^{18}$	$6.0 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^{19}$
δ	$1{,}3 \cdot 10^{17}$	$1.9 \cdot 10^{17}$	$4.2 \cdot 10^{17}$	$5.0 \cdot 10^{17}$	$8.0 \cdot 10^{18}$	$2{,}4 \cdot 10^{18}$	$2.0 \cdot 10^{19}$
log *b*	16.00	16,15	16,49	16,54	17,07	16,90	17,35
log K^0_{ass}	− 18,58	− 19,32	− 21,01	− 21,25	− 23,22	− 22,72	− 24,80

de stoechiométrie, c'est-à-dire la concentration en associations croît: cette variation a été reportée dans le diagramme $\log K^0_{ass} = f[\log 2(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}]$ de la Fig. 5. En tenant compte de la précision avec laquelle sont déterminées les valeurs de K^0_{ass}, on peut considérer que la

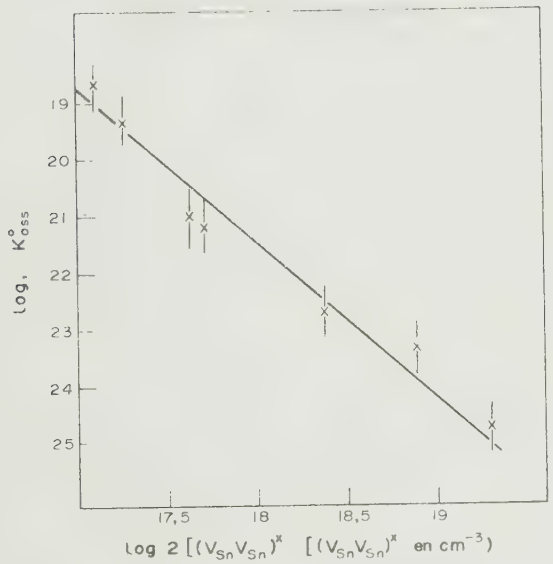


Fig. 5. Variations de la constante d'associations avec le terms $2[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}]$.

variation est linéaire et par conséquent la variation de K^0_{ass} avec la concentration en associations peut être décrite de façon satisfaisante par la relation:

$$K^0_{ass} = 3{,}2 \cdot 10^{28}\left[2[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}]\right]^{-2.78} \approx 3{,}2 \cdot 10^{28}\,\delta^{-2.78}. \qquad (21)$$

Cette variation de K^0_{ass} montre que, dans la relation (5), la concentration en associations $[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}]$ doit être multipliée par un coefficient d'activité

$$\gamma_{ass} = \left[2[(V_{Sn}V_{Sn})]\right]^{+2.78}.$$

(b) *Construction du domaine d'existence*

Le domaine d'existence du sulfure d'étain avait été tracé [1] en déterminant le long des bordures riche en étain et riche en soufre la déviation de stoechiométrie à partir de la relation: $\delta = [V''_{Sn}] = p_{300}/2$. Le domaine ainsi obtenu a été représenté sur la Fig. 6 en utilisant comme variable de composition le nombre d'atomes de soufre en excès par rapport à la

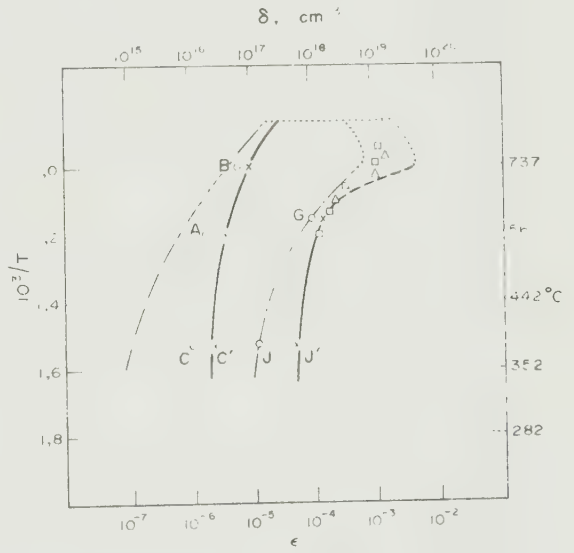


Fig. 6. Domaine d'existence du sulfure d'étain, ——— limite du domaine d'existence, – · – limite du domaine d'existence déterminée à partir de $p_{300}/2$ [1], □ résultats de Rau [5], △ points obtenus à partir de la valeur de $K^0_{a_1}K^0_{a_2} = 1 \cdot 10^{31}$ cm^{-6} K^{-3}.

composition stoechiométrique ($\epsilon = 6{,}2 \cdot 10^{-23}$ δ). La construction du domaine a été reprise dans la région des hautes températures en adoptant pour δ la valeur $p_s/2$ augmentée le cas échéant de la concentration en lacunes neutres et, dans la région des basses températures, en tenant compte du phénomène d'associations.

(i) *Bordure riche en étain.* Les valeurs de δ pour les échantillons A, B et C obtenues après trempe à partir de la valeur de p_{300} sont indiquées sur la Fig. 6. La différence entre les nouvelles valeurs et celles obtenues dans nos travaux antérieurs s'explique par la présence d'impuretés dans le sulfure utilisé lors des premières expériences. En effet, dans cette région où la concentration en trous est très faible, les propriétés électroniques sont extrêmement sensibles à la présence d'impuretés à l'état de traces*.

La bordure du domaine a été tracée à partir des valeurs $p_s/2$ expérimentales correspondant à A et B, et à partir de la valeur p_{300} de l'échantillon C en tenant compte du phénomène d'associations à l'aide de l'équation (12). Le point C' qui se trouve légèrement en dehors de la courbe correspond à la valeur $p_s/2$ obtenue avec l'échantillon C après un recuit à 500°C. On voit que l'accord est excellent entre la détermination expérimentale directe et les prévisions théoriques basées sur le phénomène d'associations.

(ii) *Bordure riche en soufre. Températures inférieures à 580°C (en dessous du point G).* Pour l'échantillon G, la composition a été calculée en tenant compte de la concentration en lacunes neutres $[V^{\times}_{Sn}]_{220°C}$ (cf. Tableau 1). La bordure correspondant aux températures inférieures a été déduite des mesures du coefficient de Hall à température ambiante (courbe GJ) en tenant compte du phénomène d'associations. Le point J' provient de la valeur $p_s/2$ obtenue avec l'échantillon J recuit à 500°C. Dans ce cas, l'accord entre la détermination expérimentale et théorique est encore très satisfaisant.

Températures supérieures à 580°C. La courbe en tirets résulte des valeurs du nombre de porteurs obtenues par extrapolation des courbes isothermes $\log p/2 = f\ (\log p_{S_2})$[1] (Fig. 1) en tenant compte des coefficients d'activité γ et des concentrations en $V^{\times}_{Sn}$ qui, dans cette région, deviennent prépondérantes. Les corrections relatives à la présence des lacunes neutres à 220°C sont très importantes et déplacent la bordure bien au delà des valeurs de Rau déterminées à partir de la perte de masse des échantillons pour différentes pressions de soufre aux températures mêmes de l'équilibre. On peut noter cependant que la divergence des résultats intervient dans un domaine où on a été amené à supposer l'inefficacité de la trempe lors de l'établissement du modèle électronique du sulfure d'étain. De plus, les corrections précédentes ont été faites à l'aide de la valeur moyenne expérimentale $K^0_{a_1} K^0_{a_2} = 1 \cdot 10^{30}\ \mathrm{cm}^{-6}\ K^{-3}$. Or, dans ce domaine de fortes concentrations en porteurs, la teneur en lacunes neutres varie très rapidement avec la valeur du produit $K^0_{a_1} K^0_{a_2}$. Si l'on adopte pour ce produit la valeur $1 \cdot 10^{31}$ qui correspond à la limite supérieure de l'incertitude expérimentale[1] et qui est très proche de la valeur théorique, les corrections deviennent très faibles et conduisent à une bordure très voisine de celle obtenue par Rau (cf. Fig. 6).

6. CONSTANTES PHYSIQUES INTRINSEQUES DU SULFURE D'ETAIN

La partie linéaire commune à tous les échantillons observée sur la Fig. 1 dans la région des hautes températures et qui corres-

*La valeur commune $R = 10^3\ \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{C}^{-1}$ (Fig. 1) vers laquelle tend le coefficient de Hall des échantillons A, B, E aux basses températures correspond à $6{,}5 \cdot 10^{15}$ trous par cm³. Or l'analyse de ces échantillons par spectroscopie d'émission a révélé la présence de moins de 1 ppm de cuivre. Si on admet que les atomes de cuivre donnent naissance à des niveaux accepteurs totalement ionisés à température ambiante, la présence de 0,1 ppm de cuivre permet d'expliquer cette valeur. Par conséquent, la présence de 10 ppm de cuivre est suffisante pour empêcher une détermination valable de la bordure riche en étain dont la composition correspond à environ $1 \cdot 10^{17}$ trous par cm³.

pond à des coefficients de Hall négatifs caractérise la conductibilité intrinsèque du sulfure d'étain. Cette conductibilité, assurée principalement par les électrons et les trous correspondant à une excitation électronique directe de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction, peut être schématisée par la réaction:

$$0 \rightleftarrows e' + h^{\cdot}; E_i \quad n \,.\, p = K_i \tag{22}$$

où

$$K_i = K_i^0 T^3 \mathrm{e}^{-E_i/kT} =$$

$$4\left[\frac{2\pi mk}{h^2}\right]\left[\frac{m_e^* m_h^*}{m^2}\right]^{3/2} T^3 \mathrm{e}^{-E_i/kT}. \tag{23}$$

Dans ce domaine, le coefficient de Hall est donné par l'expression:

$$R_i = -\frac{3\pi}{8en}\frac{b-1}{b+1} \tag{24}$$

où b représente le rapport de la mobilité des électrons à celle des trous et la variation de n avec la température est donnée par:

$$n = (K_i^0)^{1/2} T^{3/2} \mathrm{e}^{-E_i/2kT}. \tag{25}$$

La courbe $\ln(n/T^{3/2}) = f(1/T)$ doit être linéaire, et les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer respectivement E_i et K_i^0.

(a) *Détermination du rapport des mobilité b*

L'examen des courbes de la Fig. 1 fait apparaître pour les échantillons A, B, E et F une température particulière où le coefficient de Hall change de signe; à cette température d'inversion T_i,

$$R_{T_i} = -3\pi/8e[(nb^2 - p)/(nb + p)^2] = 0$$

$$\text{d'où} \quad b^2 = (p/n)_{T_i};$$

et l'expression de b^2 devient en tenant compte de l'équation d'électroneutralité:

$$b^2 = 1 + \frac{b+1}{b-1}\left(\frac{R_i}{R_e}\right)_{T_i} \tag{26}$$

les valeurs R_e et R_i sont obtenues par extrapolation à la température T_i des coefficients de Hall extrinsèque et intrinsèque. Les résultats de la Fig. 1 permettent de calculer à partir de cette équation les valeurs de b pour les échantillons A, B, E et F: $b_A = 3{,}6$ $b_B = 3{,}8$ $b_E = 4{,}1$ et $b_F = 3{,}95$. Comme la température d'inversion est déterminée à 8°C près, on peut considérer que dans l'intervalle de température étudiée [315, 440°C], le rapport des mobilités est égal à 3,8.

(b) *Détermination de l'énergie E_i et de la constante K_i^0*

Les valeurs de n calculées à partir du coefficient de Hall intrinsèque à l'aide de la relation (24) en tenant compte de la valeur $b = 3{,}8$ ont été reportées dans le diagramme $\log(n/T^{3/2}) = f(1/T)$ de la Fig. 7. En accord avec l'expression théorique (25), on obtient une droite dont la pente conduit à la largeur de bande interdite $E_i = 1{,}32$ eV. D'autre part, la différence importante entre la valeur de l'or-

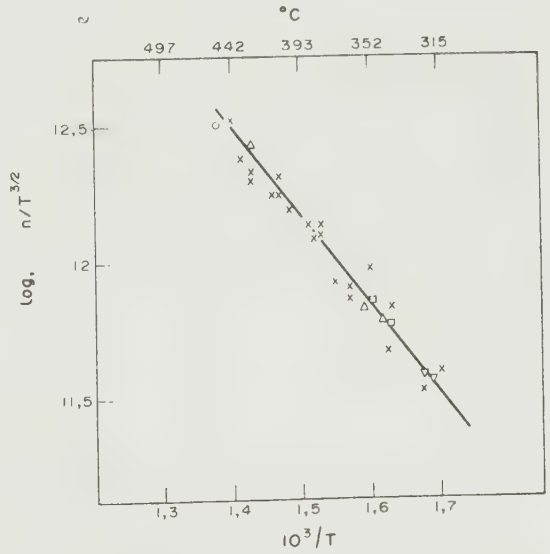


Fig. 7. Variations de $\log(n/T^{3/2})$ en fonction de la température: × valeurs rapportées dans une précédente publication[1].

donnée à l'origine ($\ln (K_i^0)^{1/2} = 39{,}4$) et la valeur théorique ($\ln (K_i^0)^{1/2} = 36$) peut être expliquée par la variation de E_i avec la température suivant la loi $E_i = E_i^0 - \beta T$.

En reportant cette expression dans l'équation (25) on obtient $E_i^0 = 1{,}32$ eV et $\beta = (5{,}9 \pm 0{,}4)\, 10^{-4}$ eV . K^{-1}.

La valeur $E_i = 1{,}14$ eV calculée à température ambiante est en bon accord avec celle déterminée optiquement par Albers[3], [11] ($E_i = 1{,}07$ eV).

Malgré la largeur relativement importante de la bande interdite, le domaine de conductibilité intrinsèque apparaît à des températures assez basses, 315, 330, 345 et 440°C respectivement pour les échantillons *A*, *B*, *E* et *F*: ce résultat est dû au fait que la mobilité des électrons est environ quatre fois supérieure à celle des trous, et surtout au phénomène d'associations qui provoque à 220°C une diminution très importante du nombre de porteurs extrinsèques.

7. CONCLUSIONS

Des échantillons de sulfure d'étain de différentes compositions ont été préparés par retraitement de pastilles à hautes températures sous pression de soufre controlée. L'étude des variations thermiques du coefficient de Hall a permis de calculer la largeur de bande interdite et le rapport des mobilités $b = 3{,}8$ a été déterminé à partir des coefficients de Hall intrinsèque et extrinsèque correspondant à la température d'inversion $p - n$.

L'apparition de la conductibilité intrinsèque à des températures aussi basses que 315°C s'explique grâce au phénomène d'associations de lacunes qui a été étudié d'une part à l'aide des variations thermiques effectuées très lentement pour obtenir des valeurs du coefficient de Hall correspondant à des états d'équilibre véritables et d'autre part en soumettant les échantillons à des recuits prolongés.

Enfin, le domaine d'existence du sulfure d'étain a été construit en tenant compte des associations dont la présence entraine des corrections importantes aux basses températures.

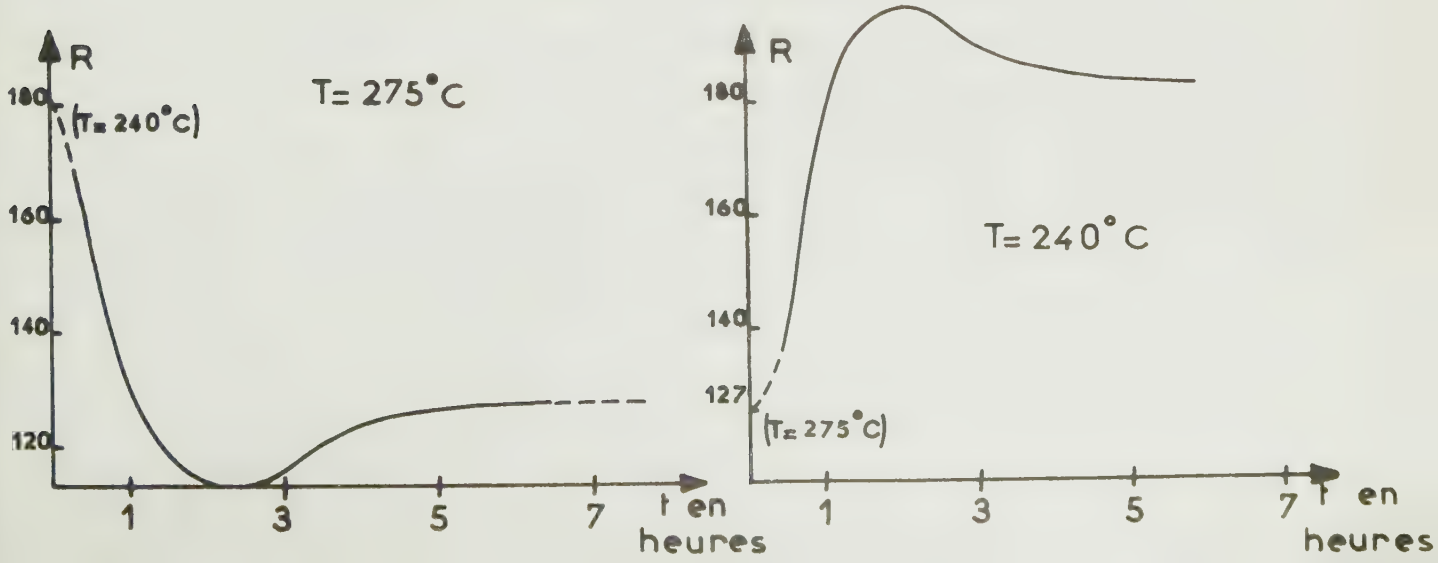
BIBLIOGRAPHIE

1. A. LICHANOT et S. GROMB, *J. Chim. Phys.* **67**, 1239 (1970).
2. A. LICHANOT et S. GROMB, *C. R. Acad. Sci. Paris* **270**, 231 (1970).
3. W. ALBERS, C. HAAS, H. J. VINK et J. D. WASSCHER, *J. appl. Phys. Suppl.* **32**, 2220 (1961).
4. W. ALBERS et H. J. VINK *Chem. Week.* **61**, 67 (1964).
5. H. RAU, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 761 (1966).
6. A. LICHANOT et S. GROMB, *C. R. Acad. Sci. Paris* **268**, 174 (1969).
7a. F. A. KRÖGER, The chemistry of imperfect crystals, North Holland publishing Company Amsterdam, p. 292 (1964).
7b. F. A. KRÖGER, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, p. 529. North Holland, Amsterdam (1964).
7c. F. A. KRÖGER, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, p. 212. North Holland, Amsterdam (1964).
8. McDOUGALL et STONER, *Phil. Trans.* A, **237**, 476 (1938).
9. A. J. ROSENBERG, *J. Chem. Phys.* **33**, 665 (1960).
10. R. F. BREBRICK et W. W. SCANLOW, *Phys. Rev.* **96**, 595 (1954).
11. W. ALBERS, C. HAAS et F. VANDER MAESEN, *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 306 (1960).

REMARQUE CONCERNANT LA CINETIQUE DE FORMATION ET DE DESTRUCTION DES ASSOCIATIONS

Lors de la présentation des courbes de variations thermiques du coefficient de Hall des échantillons de SnS pur (p. IV-24), il a été remarqué que les valeurs du coefficient de Hall des échantillons qui comportent des associations sont déterminées seulement quelques heures après que la température de régulation soit atteinte. En effet, on observe une évolution très nette du coefficient de Hall au cours du temps et la stabilisation à la valeur d'équilibre n'est observée qu'au bout de quelques heures. Il nous a paru intéressant d'étudier qualitativement et très sommairement, du point de vue cinétique, cette formation et recombinaison des trous libres observées, à température donnée, respectivement après chauffage et refroidissement des échantillons.

Un échantillon initialement à 240°C ($R = 180\ cm^3.C^{-1}$) est chauffé jusqu'à 275°C ; dès que cette température est atteinte, le coefficient de Hall est déterminé toutes les cinq minutes jusqu'à ce que sa valeur reste constante. L'échantillon est ensuite refroidi de 275°C à 240°C et, comme précédemment, l'évolution du coefficient de Hall dans le temps est à nouveau étudiée. Les figures ci-dessous représentent les variations du coefficient de Hall en fonction du temps observées respectivement à 275 et 240°C après le chauffage et le refroidissement de l'échantillon.



L'examen de ces figures montre que la variation du coefficient de Hall est tout d'abord très rapide, passe ensuite par un extremum (minimum lorsque l'échantillon a été chauffé, maximum lorsqu'il a été refroidi) et tend enfin vers une valeur constante, caractéristique de la température étudiée. On peut constater que ce phénomène cinétique se produit également au moment de l'apparition du domaine de conductibilité intrinsèque puisque le coefficient de Hall, qui devient négatif, possède sa valeur d'équilibre quelques heures après que l'échantillon ait atteint l'équilibre thermique (voir remarque p. IV-24).

Il faut noter enfin que cette lente évolution du coefficient de Hall vers sa valeur d'équilibre semble être caractéristique du phénomène d'associations de lacunes d'étain $(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}$ car en effet, une telle évolution ne se produit pas pour les échantillons dopés à l'antimoine, comportant les associations $(V_{Sn}2Sb)^{\times}$ ou $(SbSb)^{\times}$; le coefficient de Hall atteint alors sa valeur d'équilibre au bout de quelques minutes seulement.

C - PROPRIETES ELECTRONIQUES DU SULFURE D'ETAIN DOPE AVEC DE L'ANTIMOINE

Introduction

Dans le cas du sulfure de plomb dopé, l'analyse des résultats expérimentaux était relativement simple et a permis de déterminer une grandeur fondamentale caractéristique du composé pur, la constante de SCHOTTKY (1), (2). D'une façon générale, l'étude des dopages conduit le plus souvent à des résultats fort complexes dont l'interprétation repose sur le choix d'un modèle tenant compte du mécanisme d'incorporation des atomes étrangers dans le réseau cristallin du composé. Ce mécanisme peut être très différent suivant le composé étudié et la nature de l'impureté car il dépend notamment des conditions de préparation, de l'encombrement de l'atome étranger, de la nature des imperfections créées, de leur degré d'ionisation et des énergies d'ionisations associées (3).

En ce qui concerne le dopage du sulfure d'étain, les travaux effectués jusqu'ici sont très restreints. ALBERS et ses Collaborateurs (4) ont étudié les propriétés optiques de monocristaux dopés avec de l'antimoine mais n'ont pas déterminé l'énergie d'ionisation de l'impureté. RAU (5) mentionne que le dopage du sulfure d'étain avec de l'antimoine a permis à ALBERS d'obtenir des cristaux de résistivité élevée dont la conductibilité est de même nature que celle du sulfure pur c'est-à-dire de type p. Nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés électroniques du sulfure d'étain dopé avec de l'antimoine car la configuration électronique de l'atome d'antimoine devrait lui permettre de jouer le rôle de donneur d'électrons et l'on devrait alors obtenir un semiconducteur de type n.

Bibl. p. IV-52

A - Partie théorique

Etude des équilibres à hautes températures du SnS dopé avec de l'antimoine en fonction de la pression de soufre

Nous avons montré précédemment que le sulfure d'étain pur présente toujours une conductibilité extrinsèque de type p correspondant à la présence de lacunes d'étain doublement ionisées V''_{Sn}. La confrontation entre les résultats expérimentaux et la théorie classique des interactions entre défauts ponctuels a permis de calculer les constantes associées aux équilibres entre imperfections atomiques et électroniques. Dans le cas du sulfure d'étain dopé avec de l'antimoine, il convient de superposer aux équilibres quasi chimiques relatifs au sulfure pur, l'équilibre décrivant l'ionisation des atomes d'antimoine. Dans l'hypothèse généralement admise (5) où l'imperfection alors formée agit comme donneur d'électrons, l'ensemble des équilibres suivants doit être considéré :

$$1/2\ S_2(g) \rightleftarrows S_S(c) + V^{\times}_{Sn} \quad ; \quad H_v \qquad \left[V^{\times}_{Sn}\right]/p_{S_2}^{1/2} = K_v \qquad (1)$$

$$V^{\times}_{Sn} \rightleftarrows V'_{Sn} + h^{\circ} \quad ; \quad E_{a_1} \qquad p\left[V'_{Sn}\right]/\left[V^{\times}_{Sn}\right] = K_{a_1} \qquad (2)$$

$$V'_{Sn} \rightleftarrows V''_{Sn} + h^{\circ} \quad ; \quad E_{a_2} \qquad p\left[V''_{Sn}\right]/\left[V'_{Sn}\right] = K_{a_2} \qquad (3)$$

$$0 \rightleftarrows e' + h^{\circ} \quad ; \quad E_i \qquad np = K_i \qquad (4)$$

$$Sb^{\times} \rightleftarrows Sb^{\circ} + e' \quad ; \quad E_{fd} \qquad n\left[Sb^{\circ}\right]/\left[Sb^{\times}\right] = K_{fd} \qquad (5)$$

L'équation d'électroneutralité s'écrit en négligeant la concentration en lacunes simplement ionisées (6) :

$$p + \left[Sb^{\circ}\right] = n + 2\left[V''_{Sn}\right] \qquad (6)$$

Bibl. p. IV-52

et la conservation des atomes d'antimoine se traduit par :

$$\left[Sb\right]_{total} = \left[Sb\right]_t = \left[Sb^{\times}\right] + \left[Sb^{\circ}\right] \qquad (7)$$

La combinaison des équations (5) et (7) permet d'obtenir la concentration $\left[Sb^{\circ}\right]$

$$\left[Sb^{\circ}\right] = \left[K_{fd}/n\right]\left[Sb\right]_t \Big/ \left[1 + K_{fd}/n\right] \qquad (8)$$

avec $$K_{fd} = \left[2\pi m_e^{*} k/h^2\right]^{3/2} . T^{3/2} . \exp -E_{fd}/kT \qquad (9)$$

La méthode d'approximation de BROUWER (7) qui consiste à écrire l'équation d'électroneutralité sous une forme plus simple dans laquelle ne figure que les deux termes prédominants permet d'exprimer simplement les différentes concentrations en imperfections en fonction de la variable p_{S_2}.

- I - *Dans la région des plus fortes pressions de soufre (région I)*, les échantillons présentent une déviation de stoechiométrie importante et la concentration en lacunes doublement ionisées est supérieure à la concentration en antimoine introduite. L'équation (6) peut alors s'écrire :

$$p = 2\left[V''_{Sn}\right] \qquad (10)$$

$$\left[V''_{Sn}\right] = p/2 = 4^{-1/3} . \left(K_{a_1} K_{a_2} K_v\right)^{1/3} . p_{S_2}^{1/6} \qquad (11)$$

$$n = (K_i/2) . 4^{1/3} . \left(K_{a_1} K_{a_2} K_v\right)^{-1/3} . p_{S_2}^{-1/6} \qquad (12)$$

Dans cette région, les propriétés électroniques des sulfures d'étain pur et dopé sont identiques puisque ces expressions sont valables dans les deux cas : la conductibilité est de type p.

- *si l'énergie d'ionisation E_{fd} des centres $Sb^{\times}$ est très faible,* on a $1 << K_{fd}/n$ puisque la concentration en électrons est elle-même très

faible, l'équation (8) peut alors s'écrire :

$$[Sb^\circ] = [Sb]_t \qquad (13)$$

- si au contraire, *l'énergie d'ionisation est importante** de sorte que $1 >> K_{fd}/n$, l'équation (8) s'écrit en tenant compte de l'équation (12) :

$$[Sb^\circ] = [Sb]_t \cdot (2K_{fd}/K_i) \cdot 4^{-1/3} \cdot (K_{a_1} K_{a_2} K_v)^{1/3} \cdot p_{S_2}^{1/6} \qquad (14)$$

- II - *Région des pressions intermédiaires*

Lorsque la pression de soufre décroît, la considération des équations (11), (12) et (13) ou (14) montre qu'il existe une valeur particulière de la pression de soufre à partir de laquelle l'équation (10) n'est plus vérifiée. Il prend alors naissance une nouvelle *région des pressions intermédiaires (région II)* pour laquelle l'équation (6) s'écrit soit $[Sb^\circ] = 2[V''_{Sn}]$ soit $p = n$ suivant la valeur de l'énergie E_{fd}. Dans cette nouvelle région

- *si l'énergie E_{fd} est très faible :*

$$[Sb^\circ] = 2[V''_{Sn}] \qquad (15)$$

d'où
$$[V''_{Sn}] = [Sb]_t/2 \qquad (16)$$

$$p = \left[2K_{a_1} K_{a_2} K_v \Big/ [Sb]_t\right]^{1/2} \cdot p_{S_2}^{1/4} \qquad (17)$$

$$n = K_i \left[[Sb]_t \Big/ 2K_{a_1} K_{a_2} K_v\right]^{1/2} \cdot p_{S_2}^{-1/4} \qquad (18)$$

il existe alors une pression de transition $(p_{S_2})_{p,n}$ où la conductibilité du sulfure passe du type p au type n telle que :

$$(p_{S_2})_{p,n} = K_i^2 \left[[Sb]_t \Big/ 2K_{a_1} K_{a_2} K_v\right]^2 \qquad (19)$$

---

* Dans le cas du sulfure de plomb dopé avec du bismuth, l'énergie d'ionisat· de $Bi^{\times}_{Pb}$ est très faible et l'équation (8) s'écrit directement sous la forme (13).

- si l'énergie E_{fd} est importante

$$p = n = K_i^{1/2} \tag{20}$$

d'où $$\left[V''_{Sn}\right] = \left[K_{a_1} K_{a_2} K_v / K_i\right] p_{S_2}^{1/2} \tag{21}$$

$$\left[Sb^\circ\right] = \left[K_{fd} / K_i^{1/2}\right] \left[Sb\right]_t \tag{22}$$

- III - Il peut exister une *région des faibles pressions (région III)*, dans le cas uniquement ou l'énergie E_{fd} est très faible ; l'équation (6) s'écrit alors :

$$n = \left[Sb^\circ\right] = \left[Sb\right]_t \tag{23}$$

d'où $$p = K_i / \left[Sb\right]_t \tag{24}$$

$$\left[V''_{Sn}\right] = K_{a_1} K_{a_2} K_v \left[\left[Sb\right]_t / K_i\right]^2 p_{S_2}^{1/2} \tag{25}$$

Les figures 1 et 2 représentent une même isotherme des concentrations dans les cas respectifs où l'énergie d'ionisation E_{fd} est très faible et importante.

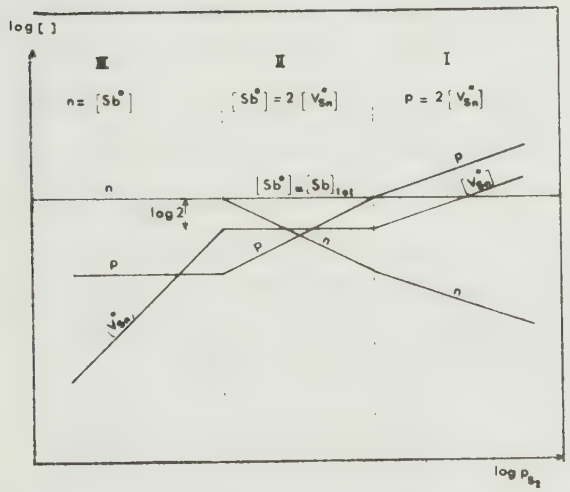


Fig.1 - Isotherme des concentrations à haute température obtenue pour une valeur de E_{fd} très faible

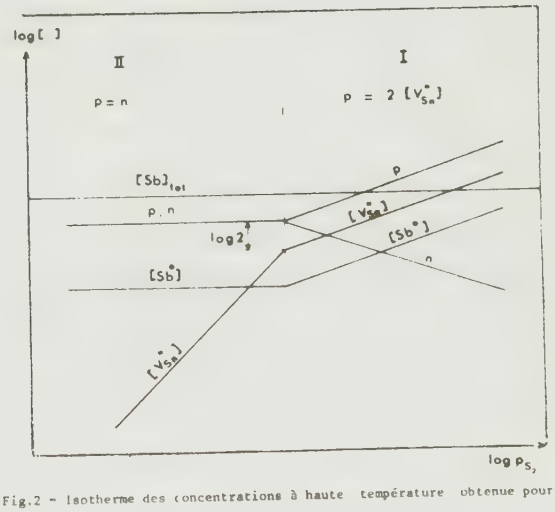


Fig.2 - Isotherme des concentrations à haute température obtenue pour une valeur de E_{fd} importante

B - Partie expérimentale

Le sulfure d'étain dopé avec de l'antimoine est préparé en introduisant dans une cellule en vycor, du sulfure d'étain pulvérulent pur (3 ppm V, 1 ppm Cu) et la quantité désirée (3.10^{18} cm^{-3}) d'antimoine finement divisée. Après avoir bien homogénéisé le mélange, la cellule est scellée sous atmosphère raréfiée d'argon et portée pendant dix jours environ à 650°C. Les échantillons parallèlepipédiques sont obtenus par compression de la poudre.

I - EQUILIBRES ISOTHERMES EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE EN SOUFRE

Les équilibres du sulfure d'étain dopé avec de l'antimoine ($SnS + 3.10^{18}Sb$) ont été étudiés à 640°C. Les échantillons retraités à cette température puis trempés à 0°C sont caractérisés par une résistivité élevée. L'importance de cette résistivité ne permet pas avec l'appareillage utilisé de déterminer le coefficient de Hall avec une précision supérieure à 7 ou 8 %. Notamment le coefficient de Hall de l'échantillon retraité en présence du mélange (SnS + Sn) n'a pu être déterminé et seule a pu être explorée la région des pressions de soufre comprise entre 1.10^{-6} torr et la pression "bordure riche en soufre". Dans cette région, le coefficient de Hall R déterminé à 25°C est toujours positif et les valeurs de p/2 calculées à partir de la relation $p/2 = (3\pi/16)(1/Re)$ ont été reportées sur le diagramme de la figure 3 $\log p/2 = f(\log p_{S_2})$.

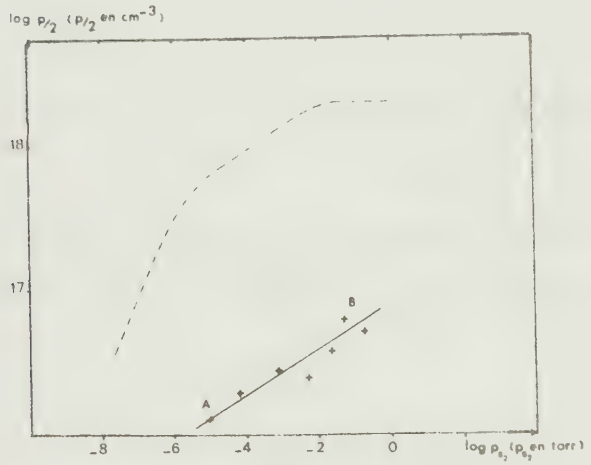


Fig.3 - Equilibres isothermes à 640°C
--- SnS pur
+ SnS + 3.10^{18} Sb

II - VARIATIONS THERMIQUES DU COEFFICIENT DE HALL

Les variations thermiques du coefficient de Hall de trois échan-

tillons A, B, C ont été étudiées dans l'intervalle 0,450°C et représentées dans le diagramme log R = f(1/T) de la figure 4, ces courbes sont relatives aux échantillons étudiés aussitôt après leur préparation. Les courbes B, B_I et B_{II} de la figure 5 ont été représentées sur un même diagramme pour faciliter la

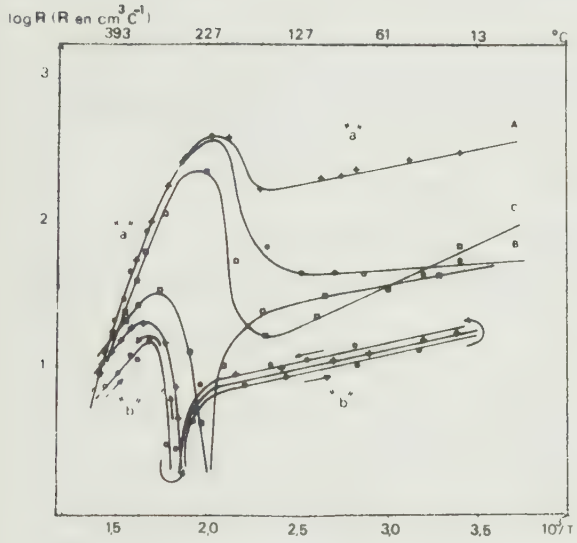


Fig.4 - Variations thermiques du coefficient de Hall
+ A (3.10^{18} Sb) préparé à 640°C sous $p_{S_2} = 1.10^{-5}$ torr
o B (3.10^{18} Sb) préparé à 640°C sous $p_{S_2} = 5.10^{-2}$ torr
□ C ($1,5.10^{18}$ Sb) préparé à 540°C sous $p_{S_2} = 1.10^{-2}$ torr

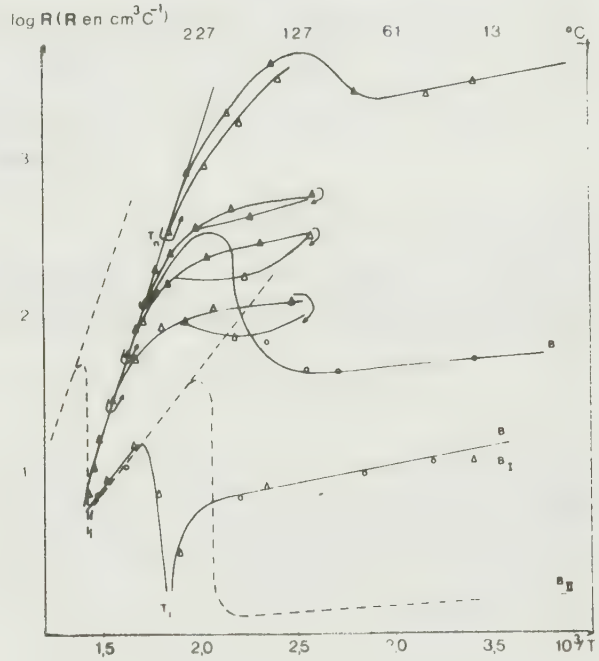


Fig.5 - Variations thermiques du coefficient de Hall
o B (3.10^{18} Sb) après préparation
· B_I échantillon B après variations thermiques et recuit à 480°C
– – – B_{II} échantillon pur après préparation

comparaison entre les variations thermiques du coefficient de Hall de l'échantillon B, celles (B_I) relatives au même échantillon après qu'il ait subi la variation thermique et un recuit à 480°C et celles (B_{II}) relatives à un échantillon de sulfure d'étain pur (échantillon F (8)) de composition très voisine de celle de B. L'examen de ces figures montre que les courbes comportent deux parties "a" et "b" très différentes.

- Dans la partie "a" décrite lors du chauffage de 0 à 450°C, le coefficient de Hall est toujours positif. Cette partie se décompose à son tour en deux zones. Dans la première qui correspond à l'intervalle 0, 200°C environ, les courbes sont réversibles et sensiblement linéaires ; les pentes des droites relatives aux échantillons A, B et B_I sont assez voisines mais diffèrent de la pente de la droite relative à l'échantillon C. Dans la seconde zone qui s'étend de 250 à 450°C, les courbes sont linéaires mais pas entièrement réversibles comme le montre la courbe B_I de la figure 5. On peut remarquer que les courbes A, B et B_I sont confondues mais diffèrent légèrement de la courbe C.

- La partie "b" correspond au refroidissement de 450 à 0°C ; elle est entièrement réversible puisqu'elle a été décrite par des réchauffements et refroidissements successifs. Elle se décompose en deux zones. Dans une première zone qui s'étend de 450°C jusqu'à une température d'inversion T_i, le coefficient de Hall est positif et identique au coefficient de Hall de l'échantillon pur B_{II} (domaine d'associations). Dans la seconde zone qui s'étend de T_i jusqu'à 0°C, le coefficient de Hall est négatif et les courbes relatives à tous les échantillons recuit ou non sont des droites sensiblement parallèles.

III - VARIATIONS DU COEFFICIENT DE HALL A 25°C EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE RECUIT

Après l'étude de la variation thermique, l'échantillon B a subi entre 50 et 480°C une série de recuits*, chacun d'une durée approximative de vingt heures. La variation du coefficient de Hall en fonction de la température de recuit T_r est représentée sur la figure 6. Contrairement aux résultats obtenus avec les échantillons de SnS pur qui présentent des courbes de recuit superposables à celles des variations thermiques, la courbe de recuit relative à l'échantillon B est très différente de celle obtenue par variation thermique. Comme le montre la figure 6, le coefficient de Hall déterminé à 25°C après recuit est négatif et constant tant que la température de recuit reste inférieure à la température T_i. En revanche, pour des températures $T_r > T_i$, il es

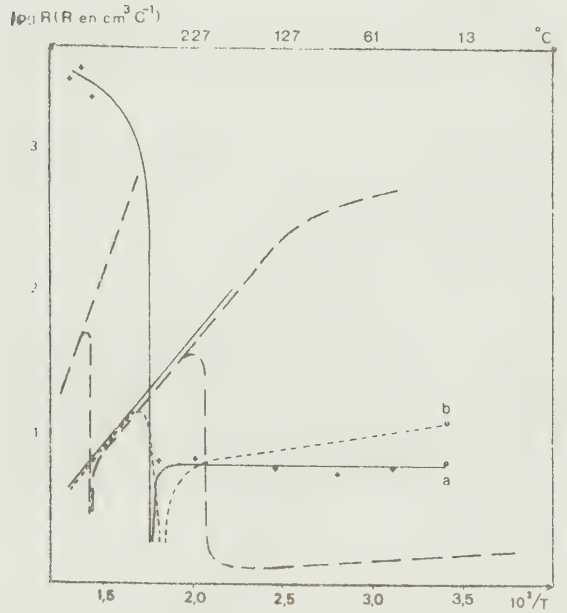


Fig.6 - Variations thermiques du coefficient de Hall - Etudes des recuits

\+ Coefficient de Hall à 25°C de l'échantillon dopé B en fonction de la température de recuit

— Coefficient de Hall à 25°C de l'échantillon pur B_{II} en fonction de la température de recuit

\- - Variations thermiques du coefficient de Hall de l'échantillon pur B_{II}

Variations thermiques du coefficient de Hall de l'échantillon dopé B

* Pour des températures de recuit inférieures à $T_i \approx 260$°C, l'échantillon est d'abord porté à 480°C puis lentement refroidi jusqu'à la température de recuit.

positif* et nettement supérieur à la valeur obtenue lors de la variation thermique.

C - Interprétation des résultats expérimentaux

I - PREMIERE ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux qui viennent d'être présentés montrent que le comportement du sulfure d'étain dopé à l'antimoine est très complexe et que ses propriétés électroniques dépendent très fortement des traitements thermiques.

Il existe cependant un fait fondamental à savoir que quelle que soit leur histoire antérieure, les échantillons portés à hautes températures puis refroidis lentement (variations thermiques) présentent dans l'intervalle de température 450, T_i°C, des propriétés électroniques identiques à celles des échantillons de sulfure pur. En effet la figure 5 permet de constater que dans cet intervalle, la droite relative à l'échantillon B est superposable avec la droite B_{II} et par conséquent la variation du coefficient de Hall de l'échantillon dopé peut être interprétée en écrivant $p = 2\left[V''_{Sn}\right]$ et $\left[V_{Sn}\right]_t = 2\left[\left(V_{Sn}V_{Sn}\right)^{\times}\right]$. Ce résultat implique que l'énergie d'ionisation E_{fd} des atomes d'antimoine est importante. Il est même possible d'évaluer la limite inférieure de sa valeur. En effet, la considération de l'équation (6) conduit à

$$p > \left[Sb^{\circ}\right] \qquad (26)$$

et l'équation (5) compte tenu de l'inégalité (26), de l'équation (7) et des valeurs connues de K_i, de $K^{\circ}_{fd} = (2\pi m^*_e k/h^2)^{3/2} = 7{,}1.10^{14}$ (avec $m^* = 0{,}45\ m$(5)) et de $\left[Sb\right]_t$ permet d'établir l'inégalité : $E_{fd} > 0{,}65$ eV.

---

* Après un recuit à une température $T_r > T_i$, la résistivité de l'échantillon est extrêmement élevée et rend très imprécise la détermination de R. Entre 425°C et T_i, les mesures n'ont pas été possibles.

Par contre, les valeurs du coefficient de Hall des échantillons dopés de type p, obtenues après préparation et trempe, qui sont très supérieures à celles des échantillons de sulfure pur ne peuvent être interprétées d'une façon aussi simple. On est alors obligé de supposer la formation d'associations d'un type nouveau qui disparaitraient par un chauffage à haute température (450°C) : la nature de ces associations doit être naturellement compatible avec les résultats obtenus lors de l'étude des équilibres isothermes. Les associations neutres $(V_{Sn}2Sb)^{\times}$ constituent un modèle possible.

II - EQUILIBRES ISOTHERMES EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE EN SOUFRE

L'examen de la figure 3 montre que l'isotherme $\log p/2 = f(\log p_{S_2})$ relative au sulfure d'étain dopé est une droite dont la pente 1/6 est identique à celle du sulfure pur*. Toutefois, pour une même valeur de p_{S_2}, les valeurs de p/2 correspondant aux échantillons dopés sont très inférieures à celles qui sont relatives aux échantillons purs, alors que les variations thermiques indiquent que deux échantillons pur et dopé ont même valeur de p à hautes températures. Cette différence importante entre les valeurs obtenues à la température d'équilibre, et les valeurs obtenues à 25°C après trempe peut être expliquée par exemple à partir de la présence d'associations neutres dont la formation peut être schématisée de la manière suivante :

$$V''_{Sn} + 2h^{\circ} \rightleftarrows V^{\times}_{Sn} \quad ; -Ea_2$$

$$V'_{Sn} + h^{\circ} \rightleftarrows V^{\times}_{Sn} \quad ; -E_{a_1}$$

$$Sb^{\circ} + e' \rightleftarrows Sb^{\times} \quad ; -E_{fd}$$

$$V^{\times}_{Sn} + 2Sb^{\times} \rightleftarrows (V_{Sn}2Sb)^{\times} \quad ; H_p \qquad \frac{\left[(V_{Sn}2Sb)^{\times}\right]}{\left[V^{\times}_{Sn}\right]\left[Sb^{\times}\right]^2} = K_p \qquad (27)$$

On a de plus $$\left[V''_{Sn}\right]_T = \left[V''_{Sn}\right]_{298} + \left[(V_{Sn}2Sb)^{\times}\right]_{298} \qquad (28)$$

---

* Le palier attribué à l'inefficacité de la trempe n'apparaît pas dans le cas du sulfure d'étain dopé.

l'équation (28) compte tenu des équations (27), (2), (3), (4), (5) et (10) s'écrit :

$$\left[V''_{Sn}\right] = (p/2)_{298} = \frac{\left[V''_{Sn}\right]_T}{1 + \left[K_p K_i^2 \left[Sb°\right]^2 / K_{a_1} K_{a_2} K_{fd}^2\right]_{298}} \qquad (29)$$

Compte tenu de l'expression (11), l'équation (29) montre que la concentration en trous déterminée à 298°K après trempe varie avec la pression partielle en soufre suivant la loi :

$$(p/2)_{298} = \frac{\left[K_{a_1} K_{a_2} K_v/4\right]^{1/3} p_{S_2}^{1/6}}{1 + \left[K_p K_i^2 \left[Sb°\right]^2 / K_{a_1} K_{a_2} K_{fd}^2\right]_{298}} \qquad (30)$$

Le modèle adopté permet donc d'expliquer la valeur de la pente de l'isotherme et la comparaison entre les valeurs $\left[V''_{Sn}\right]_T$ et $\left[V''_{Sn}\right]_{298}$ (figure 3) compte tenu de l'équation (29) permet de calculer $\left[K_p K_i^2 \left[Sb°\right]^2 / K_{a_1} K_{a_2} K_{fd}^2\right]_{298}$:

$$\log\left[\left[V''_{Sn}\right]_T \Big/ \left[V''_{Sn}\right]_{298}\right] = \log\left[1 + K_p K_i^2 \left[Sb°\right]^2 \Big/ K_{a_1} K_{a_2} K_{fd}^2\right]_{298} \approx 1,7$$

En tenant compte des valeurs de K_i et de $K_{a_1} K_{a_2}$ à 298°K, on obtient

$$\left[K_p \left[Sb°\right]^2 / K_{fd}^2\right]_{298} = 5,8.10^{19} cm^{-6}.$$

Il convient de remarquer que la pente 1/6 qui se prolonge à des valeurs p_{S_2} aussi faibles que 1.10^{-5} torr indique aussi que l'énergie d'ionisation E_{fd} est importante. Un calcul analogue au précédent (§.C-I) à partir de la valeur p/2 obtenue pour $p_{S_2} = 1.10^{-5}$ torr implique $E_{fd} > 0,2$ eV (la détermination précise de E_{fd} aurait pu être faite à partir de la construction de l'isotherme jusqu'à la pression de soufre "bordure riche en étain" si les mesures du coefficient de Hall avaient été possibles).

III - ETUDE DES VARIATIONS THERMIQUES ET DES RECUITS

L'examen des figures 4 et 5 montre que la conductibilité du sulfure

d'étain dopé à l'antimoine est extrinsèque dans tout l'intervalle de température exploré contrairement à celle du sulfure d'étain pur qui est intrinsèque dans la région des hautes températures. La présence d'antimoine dans les échantillons de sulfure d'étain a donc pour effet de diminuer le rapport de la mobilité des électrons à celle des trous, b = 3,8 déterminé lors de l'étude du sulfure pur.

a) Etude du chauffage de 0 à 450°C

On a vu (§.B-II) que dans la première zone de la partie "a" correspondant à *l'intervalle 0, +200°C* environ, les courbes de variations thermiques log R = f(1/T) sont des droites qui peuvent être décrites de façon réversible tant que la température reste inférieure à 200°C environ. D'après le modèle électronique adopté, l'équation d'électroneutralité s'écrit $p = 2\left[V''_{Sn}\right]$ et par conséquent la pente des droites peut être interprétée en termes d'énergie d'ionisation $(E_{a_1} + E_{a_2})$ des lacunes d'étain. Dans cette zone, la concentration totale en lacunes d'étain est donnée par :

$$\left[V_{Sn}\right]_{tot} = \left[(V_{Sn}2Sb)^{\times}\right] + \left[V''_{Sn}\right] + \left[V^{\times}_{Sn}\right] \qquad (31)$$

La combinaison des équations (2), (3), (10) et (31) dans l'hypothèse du gel des associations $(V_{Sn}2Sb)^{\times}$ conduit à l'expression déjà connue (6)

$$p^3/(p'_s - p) = K^{\circ}_{a_1} K^{\circ}_{a_2}\, T^3 \exp -(E_{a_1}+E_{a_2})/kT \qquad (32)$$

où p'_s est la valeur à saturation de p ($p_{200°C}$) telle que $p'_s = 2\left[\delta - \left[(V_{Sn}2Sb)^{\times}\right]\right]$

Dans le cas des échantillons A et B après préparation ou après recuit, les valeurs de $(E_{a_1}+ E_{a_2})$ obtenues sont très voisines de la valeur moyenne 0,07 eV correspondant au sulfure pur*. Il semble donc que la présence d'associations $(V_{sn}2Sb)^{\times}$ dans les échantillons ne modifie pas la valeur de l'énergie d'ionisation des lacunes d'étain.

---

* La valeur beaucoup plus élevée de la pente de la droite relative à l'échantillon C pourrait être expliquée par la présence d'associations $(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}$ (8). En effet, cet échantillon a été préparé à 540°C au voisinage de la bordure riche en soufre du domaine d'existence.

Dans l'intervalle 200 à 450°C, l'examen des figures 4 et 5 montre que lorsque la température augmente, log R décroît linéairement : la pente est identique pour tous les échantillons mais l'ordonnée à l'origine semble dépendre du taux de dopage. Il convient toutefois de remarquer que ces variations linéaires ne sont pas totalement réversibles. En effet, la figure 5 montre que si on refroidit l'échantillon à partir d'une température T_n, les nouvelles valeurs du coefficient de Hall sont d'abord très voisines de celles obtenues pendant le chauffage mais s'en écartent ensuite sensiblement lorsque la température décroît encore. On peut cependant considérer en première approximation que les valeurs de R de la droite obtenue correspondent à des états d'équilibre. Dans ces conditions, la décroissance du coefficient de Hall lorsque la température augmente correspond à la variation du nombre de porteurs en présence des associations $(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}$ et $(V_{Sn}2Sb)^{\times}$ ces dernières étant prédominantes.

Grandeurs d'associations

La concentration totale en lacunes d'étain, dans cette région de températures, donnée par

$$\left[V_{Sn}\right]_t = \left[V''_{Sn}\right] + \left[V^{\times}_{Sn}\right] + 2\left[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}\right] + \left[(V_{Sn}2Sb)^{\times}\right] \qquad (33)$$

tient compte de la présence des associations de lacunes $(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}$ dont la formation est certainement responsable comme dans le cas de SnS pur de la partie ascendante des courbes au voisinage de 220°C. En négligeant* la somme des concentrations $\left[V''_{Sn}\right] + \left[V^{\times}_{Sn}\right]$ devant la somme des termes $2\left[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}\right] + \left[(V_{Sn}2Sb)^{\times}\right]$ on a :

$$\left[V^{\times}_{Sn}\right]_t = 2\left[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}\right] + \left[(V_{Sn}2Sb)^{\times}\right] \qquad (34)$$

soit $\left[V_{Sn}2Sb)^{\times}\right] = \left[V_{Sn}\right]_t - 2\left[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}\right] = cte$

---

* On constate en effet (figure 4) que les valeurs p c'est-à-dire $2\left[V''_{Sn}\right]$ sont très faibles dans cette région de température. Comme la valeur 0,07 eV de $(E_{a_1} + E_{a_2})$ n'est pas modifiée par la présence des $(V_{Sn}2Sb)^{\times}$, la concentration $\left[V^{\times}_{Sn}\right]$ est elle-même très faible.

puisque la concentration en lacunes d'étain associées est constante tant que la température reste inférieure à 500°C (8).

La combinaison des équations (2), (3), (10), (27) et (34) conduit à

$$p^3 = \left[2K_{a_1}K_{a_2}/K_p\right]\left[\left([V_{Sn}]_t - 2\left[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}\right]\right)/[Sb^{\times}]^2\right] \qquad (35)$$

De plus, la conservation des atomes d'antimoine s'écrit :

$$[Sb]_t = [Sb^{\circ}] + [Sb^{\times}] + 2\left[(V_{Sn}2Sb)^{\times}\right] \qquad (36)$$

Comme l'énergie d'ionisation des atomes $Sb^{\times}$ est importante, on peut négliger dans l'équation (36) la concentration $[Sb^{\circ}]$ devant la somme $[Sb^{\times}] + 2[(V_{Sn}2Sb)^{\times}]$ dans ces conditions, l'équation (36) s'écrit :

$$[Sb]_t = [Sb^{\times}] + 2\left[(V_{Sn}2Sb)^{\times}\right] \qquad (37)$$

L'équation (35) devient en tenant compte de (37) et (34) et de l'expression $K_{a_1}K_{a_2}$:

$$p/T = \left[2K^{\circ}_{a_1}K^{\circ}_{a_2}/K^{\circ}_p\right]^{1/3} \times\left\{\left[[V_{Sn}]_t - 2\left[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}\right]\right]\Big/\left[[Sb]_t + 4\left[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}\right] - 2[V_{Sn}]_t\right]^2\right\}^{1/3} \times \exp -\left(E_{a_1} + E_{a_2} - H_p\right)/3kT \qquad (38)$$

en supposant que dans l'expression $K_p = K^{\circ}_p \exp - H_p/kT$, le facteur K°_p ne dépend pas de la température. Les courbes log (p/T) relatives aux échantillons A, B et C sont des droites sensiblement parallèles et la valeur de la pente conduit à $H_p = -1{,}78$ eV. Pour un $[Sb]_t$ donné, la détermination de K°_p nécessite la connaissance de $[V_{Sn}]_t$ et $\left[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}\right]$ pour chaque échantillon. Comme les propriétés des échantillons dopés après disparition des associations $(V_{Sn}2Sb)^{\times}$ sont identiques à celles des échantillons purs, il est facile d'obtenir $[V_{Sn}]_t$

Bibl. p. IV-52

dans un échantillon dopé par la relation : $\left[V_{Sn}\right]_t = p_s/2 + \left[V_{Sn}^{\times}\right]_{220°C}$ (8).

Ainsi , on a : $\left[V_{Sn}^{\times}\right]_t = 1{,}3.10^{18}$ cm^{-3} pour A, 8.10^{18} cm^{-3} pour B et $1{,}0.10^{18}$cm^{-3} pour C. En revanche, il n'est pas possible de calculer la concentration $\left[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}\right]$ car la constante K°_{ass} est très vraisemblablement perturbée par la présence des associations $(V_{Sn}2Sb)^{\times}$. Néanmoins, lorsque la quantité d'antimoine introduite est assez grande et la valeur $\left[V_{Sn}\right]_t$ peu importante, le terme $2\left[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}\right]$ peut être négligé devant la concentration $\left|(V_{Sn}2Sb)^{\times}\right|$et l'équation (34) se réduit à :

$$\left[V_{Sn}\right]_t = \left[(V_{Sn}2Sb)^{\times}\right] \qquad (39)$$

de sorte que l'équation (38) s'écrit :

$$p/T = \left[2K^{\circ}_{a_1}K^{\circ}_{a_2}\Big/K^{\circ}_{p}\right]^{1/3} \times\left\{\left[\left[V_{Sn}\right]_t\right]\Big/\left[\left[Sb\right]_t - 2\left[V_{Sn}\right]_t\right]^2\right\}^{1/3} \exp-(E_{a_1}E_{a_2}-H_p)/3kT \qquad (40)$$

Dans le cas de l'échantillon A*, l'application de l'équation (40) conduit à la valeur $K^{\circ}_{p} = 5.10^{-46}$ cm^{6}.

b) *Etude du refroidissement de 450 à 0°C : détermination du rapport des mobilités*

On a vu (§.C-I) que les courbes de refroidissement des échantillons dopés de 450°C à T_i peuvent être interprétées comme dans le cas des échantillons

---

* La figure 4 semble montrer que l'échantillon A ne possède pas beaucoup d'associations $(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}$ dans cette région de température. En effet, on sait que dans les échantillons purs, l'apparition de ces associations à 220°C provoque une croissance très importante du coefficient de Hall ; si on attribue au même phénomène, la croissance de log R observée à la même température environ, on peut constater que cette croissance dans le cas de A est très faible contrairement à celle qui a lieu dans le cas des échantillons purs et des échantillons dopés B et C.

de sulfure pur à partir de la variation du nombre de porteurs en présence des associations $(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}$. Les valeurs de p qui, pour une température déterminée, sont identiques pour des échantillons pur et dopé préparés dans les mêmes conditions montrent que les associations $(V_{Sn}2Sb)^{\times}$ ont été détruites par le chauffage à 450°C et que l'énergie d'ionisation des atomes d'antimoine est supérieure à 0,65 eV.

Détermination du rapport des mobilités

Au voisinage de la température T_i où le coefficient de Hall devient négatif, la conductibilité est assurée simultanément par les électrons et les trous extrinsèques (les porteurs intrinsèques peuvent être négligés à cette température puisque la largeur de bande interdite est importante) et l'équation d'électroneutralité s'écrit donc :

$$p \approx n \qquad (41)$$

Le coefficient de Hall est donné par :

$$R = (3\pi/8e).\left[(p\mu_p^2 - n\mu_n^2) \;/\; (p\mu_p + n\mu_n)^2\right] \qquad (42)$$

où μ_p et μ_n représentent respectivement la mobilité des trous et des électrons.

A la température T_i on a R = 0 d'où :

$$b^2 = \mu_n^2 / \mu_p^2 = p/n$$

les concentrations p et n sont obtenues en extrapolant à la température T_i respectivement la droite log R (R>0) = f(1/T) obtenue dans l'intervalle 450, T_i°C et la droite log R (R<0) = f(1/T) obtenue dans l'intervalle T_i, 0°C. On obtient ainsi à partir des données relatives aux échantillons A, B et C la valeur b = 0,48 ± 0,03*. Ce résultat qui indique que les trous sont deux fois plus mobiles environ que les électrons peut paraître a priori surprenant. Néanmoins, cette valeur peut être considérée comme valable car l'étude des variations thermiques du coefficient de Hall des échantillons dopés ne fait plus apparaître le domaine de conductibilité intrinsèque, ce qui peut être in-

---

* La valeur b = 3,8 avait été déterminée lors de l'étude du sulfure d'étain pur.

terprété par une diminution de b sous l'effet du dopage. Ce résultat peut être rapproché de ceux obtenus dans le cas de nombreux composés où intervient l'antimoine Sb_2S_3, Sb_2Se_3, Mg_3Sb_2 et CdSb pour lesquels la mobilité des trous est supérieure à celle des électrons (9).

Etude du refroidissement de T_i jusqu'à 0°C

Au dessous de la température T_i, le coefficient de Hall est négatif et les courbes log R = f(1/T) sont des droites décrites réversiblement et sensiblement parallèles. Pour expliquer ce résultat, on peut supposer que les associations $(V_{Sn}2Sb)^{\times}$ ont été détruites en grande partie par un chauffage à 450°C et que les atomes d'antimoine ne sont présents dans les échantillons qu'à l'état de $Sb^{\times}$ et Sb°. La variation du coefficient de Hall avec la température peut alors être interprétée simplement par le phénomène d'ionisation des atomes $Sb^{\times}$. En effet, l'équation d'électroneutralité $n = [Sb^{\circ}]$ permet d'écrire l'équation (5) sous la forme :

$$n^2/([Sb]_t - n) = (2\pi m_e^* k/h^2)^{3/2} T^{3/2} \exp - E_{fd}/kT$$

Cependant la droite $\ln\left[n^2/([Sb]_{tot} - n)\right] - 3/2 \ln T = f(1/T)$ conduit à une valeur E_{fd} très faible en total désaccord avec les résultats précédents (§.C-I et C-II) D'autre part, les valeurs élevées de n (voisines de 7.10^{17} cm^{-3}) ne sont compatibles dans le cadre de ce modèle qu'avec une faible valeur de l'énergie E_{fd}.

Pour lever cette contradiction, on peut supposer que l'énergie d'ionisation E_{fd} est effectivement importante et que les atomes $Sb^{\times}$ présents en grande quantité forment des associations neutres * $(SbSb)^{\times}$ qui peuvent s'ioniser sous l'effet de la température. Ce nouveau modèle conduit à :

---

* L'existence d'associations analogues $(Ag_{Cd}Ag_i)^{\times}$ ou $(Ag_{Zn}Ag_i)^{\times}$ dans les sulfures de zinc ou de cadmium dopés à l'argent a été mentionné par W. VAN GOOL (10).

$$Sb^{\circ} + e' \rightleftarrows Sb \quad ; \; -E_{fd}$$

$$2Sb^{\times} \rightleftarrows (SbSb)^{\times} \quad ; \; H_A \qquad \left[(SbSb)^{\times}\right] \Big/ \left[Sb^{\times}\right]^2 = K_A \qquad (43)$$

$$(SbSb)^{\times} \rightleftarrows (SbSb)^{\circ} + e' \; ; \; E_I \qquad n\left[(SbSb)^{\circ}\right] \Big/ \left[(SbSb)^{\times}\right] = K_I \qquad (44)$$

L'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$n = \left[(SbSb)^{\circ}\right] \qquad (45)$$

et la conservation des atomes d'antimoine se traduit par :

$$\left[Sb\right]_t = 2\left[(SbSb)^{\times}\right] + 2\left[(SbSb)^{\circ}\right] + \left[Sb^{\times}\right]$$

L'équation (44) devient en tenant compte des équations (43) et (45) :

$$n \Big/ \left[\left[Sb\right]_t - 2n - 2\left[(SbSb)^{\times}\right]\right] = (K_I K_A)^{1/2} \qquad (46)$$

Les valeurs élevées de n semblent montrer que l'énergie d'ionisation E_I des associations $(SbSb)^{\times}$ est faible, dans ces conditions, on a :

$$n \Big/ \left[\left[Sb\right]_t - 2n\right] = \left(K_A^{\circ}\right)^{1/2} \left(2\pi m_e^{*} k/h^2\right)^{3/4} T^{3/4} \exp - (H_A + E_I)/2kT \qquad (47)$$

La pente de la droite $\log \left[n \Big/ \left(\left[Sb\right]_t - 2n\right)\right] - \frac{3}{4} \log T = f(1/T)$ conduit à la valeur $H_A + E_I = 0,08$ eV et l'ordonnée à l'origine permet de calculer $K_A^{\circ} = 2,4.10^{-20}$ deg$^{-3/2}$. Il n'est pas possible de calculer séparément E_I et H_A; il semble que l'enthalpie de formation des associations soit négative puisque les courbes de variations thermiques et de recuit montrent que ces associations $(SbSb)^{\times}$ sont presque totalement détruites au delà de la température T_i.

Les informations expérimentales étant trop peu nombreuses, il ne faut voir dans ce modèle qu'une base à partir de laquelle il sera peut être possible d'effectuer une étude plus approfondie. Il n'en reste pas moins que le phénomène étudié n'est certainement pas dû à une simple ionisation des atomes $Sb^{\times}$ comme pouvait le laisser penser l'horizontabilité de la courbe de recuit (fig.6). En effet l'ordonnée du point a étant inférieure à celle du point b (coefficients de Hall à 25°C), il est vraisemblable qu'il se superpose un phénomène de désordre atomique.

Conclusions

- L'étude des variations thermiques montre que lorsque les échantillons ont été portés à 480°C et lentement refroidis, leurs propriétés électroniques sont identiques à celles des échantillons non dopés aux températures supérieures à la température d'inversion ($T_i \overset{\sim}{} 260°C$). Ce résultat implique que l'énergie d'ionisation des atomes d'antimoine est très élevée. Lorsque la température est inférieure à T_i, la conductibilité change de nature et devient de type n ; pour expliquer cette inversion nous avons été amené à supposer la formation d'associations neutres $(SbSb)^\times$ qui s'ioniseraient positivement et inexistantes à haute température :

$$Sb^\times \rightleftarrows Sb^\circ + e' \quad ; \quad E_{fd} > 0,65 \text{ eV}$$

$$2Sb^\times \rightleftarrows (SbSb)^\times \quad ; \quad H_A \quad K_A^\circ = 2,4.10^{-20} deg^{-3/2}$$

$$(SbSb)^\times \rightleftarrows (SbSb)^\circ + e' \quad ; \quad E_I \quad (H_A + E_I) = 0,08 \text{ eV}$$

Le phénomène d'inversion permet de déterminer le rapport de la mobilité des électrons à celle des trous ; la valeur obtenue (0,48) est très inférieure à celle correspondant aux échantillons purs (3,8).

- Lorsque les échantillons sont trempés soit aussitôt après leur préparation à 640°C soit après un recuit à une température comprise entre 480 et T_i°C, la conductibilité est de type p mais il est vraisemblable qu'il se forme alors des associations dont la présence expliquerait les propriétés très différentes de celles des échantillons purs. Ces associations formées lors de la trempe disparaitraient par chauffage à 480°C. L'étude des équilibres isothermes serait en faveur d'associations neutres du type $(V_{Sn}2Sb)^\times$

$$V_{Sn}^\times + 2Sb^\times \rightleftarrows (V_{Sn}2Sb)^\times \quad ; \quad H_p = -1,78 \text{ eV}, \quad K_p^\circ = 5.10^{-46}$$

La trempe d'échantillons maintenus à une température inférieure à T_i ne produit pas de telles associations car les lacunes V_{Sn} sont alors engagées en totalité dans des associations $(V_{Sn}V_{Sn})^\times$ qui, comme dans le sulfure pur, sont très stables.

Bibliographie

(1) J. BLOEM - Philips Res. Rep. 1956, 11, 273

(2) A. LICHANOT et S. GROMB - J. Chim. Phys. 1971, 68, 891

(3) F.A. KRÖGER - The Chemistry of Imperfect Crystals, North Holland Publishing Company Amsterdam, 1964

(4) W. ALBERS, C. HAAS, H.J. VINK et J.D. WASSCHER - J. Appl. Phys. Suppl. 1961, 32, 2220

(5) H. RAU - J. Phys. Chem. Solids. 1966, 27, 761

(6) A. LICHANOT et S. GROMB - J. Chim. Phys. 1970, 67, 1239

(7) G. BROUWER - Philips Res. Rep. 1954, 9, 366

(8) A. LICHANOT et S. GROMB - J. Phys. Chem. Solids 1971, 32, 1947

(9) E.H. PUTLEY - The Hall Effect and Related Phenomena, Butterworths, London 1960 - P. 213 et 214

(10) W. VAN GOOL - Thèse, Université d'Amsterdam, 1961

CHAPITRE III

PROPRIETES ELECTRONIQUES ET THERMODYNAMIQUES DU SULFURE Sn_3S_4 PUR

Introduction

Dans le premier chapitre de cette quatrième partie, le diagramme des phases du système binaire Sn-S publié par ALBERS et ses collaborateurs (2) a déjà été présenté. Ce diagramme met en évidence des composés définis, autres que le sulfure SnS, tels que Sn_2S_3 et SnS_2 mais, en revanche, ne mentionne pas l'existence de Sn_3S_4 rapportée par ailleurs par ce même auteur (1) et par KARAKHANOVA et ses collaborateurs (4).

A notre connaissance, il ne semble pas que ces différents sulfures aient fait l'objet d'études systématiques. Toutefois, quelques travaux particuliers ont été entrepris, notamment en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques de Sn_2S_3 (5) et les propriétés optiques et la structure électronique de SnS_2 (3).

Nous nous sommes proposés de préparer le premier composé défini situé après SnS dans le diagramme des phases du système Sn-S et d'étudier sommairement ses propriétés électroniques en fonction de la pression partielle en soufre et de la température afin d'en dégager les conclusions essentielles relatives au modèle électronique du composé et les grandeurs semiconductrices fondamentales telles que la largeur de bande interdite.

Bibl. p. IV-67

Résultats expérimentaux - Interprétation

I - PREPARATION ET PROPRIETES PHYSIQUES DU SULFURE D'ETAIN Sn_3S_4

Lors de la construction de la bordure riche en soufre du domaine d'existence du sulfure d'étain SnS, il avait été remarqué que le retraitement d'échantillons SnS sous une pression partielle en soufre légèrement supérieure à la pression "bordure" provoquait l'apparition d'une nouvelle phase solide. Ces retraitements dont la durée n'était que de deux jours ne transformaient que superficiellement SnS en une nouvelle phase Sn_3S_4 ou Sn_2S_3 car la vitesse de transformation est très lente. Pour obtenir ce nouveau composé à l'état pur, nous avons retraité les échantillons assez longuement.

Le sulfure d'étain SnS fabriqué par synthèse à partir des éléments très purs à 99,9999% est introduit à l'état finement divisé dans un des compartiments d'une cellule de retraitement type "BREBRICK et SCANLON" scellée sous vide. Le retraitement s'effectue à une température de 650°C pendant trois semaines environ. La pression partielle en soufre au-dessus du sulfure est de 20 torr et par conséquent légèrement supérieure à la pression "bordure riche en soufre" du domaine d'existence du sulfure d'étain SnS ($p_{S_2} \approx 3$ torr). Le nouveau sulfure ainsi préparé est comprimé à l'état de petits échantillons parallélépipédiques subissant par la suite les cycles de retraitements sous pression de soufre contrôlée pendant quinze jours.

Deux de ces échantillons ont été retraités à 640°C sous une pression de soufre égale à 20 torr puis rapidement trempés à 0°C*. Le composé obtenu est de couleur marron brun, très différente de la couleur grise du sulfure SnS. Il a été soumis à une analyse chimique effectuée au laboratoire de microanalyse du Centre de Recherches de la Société Nationale des

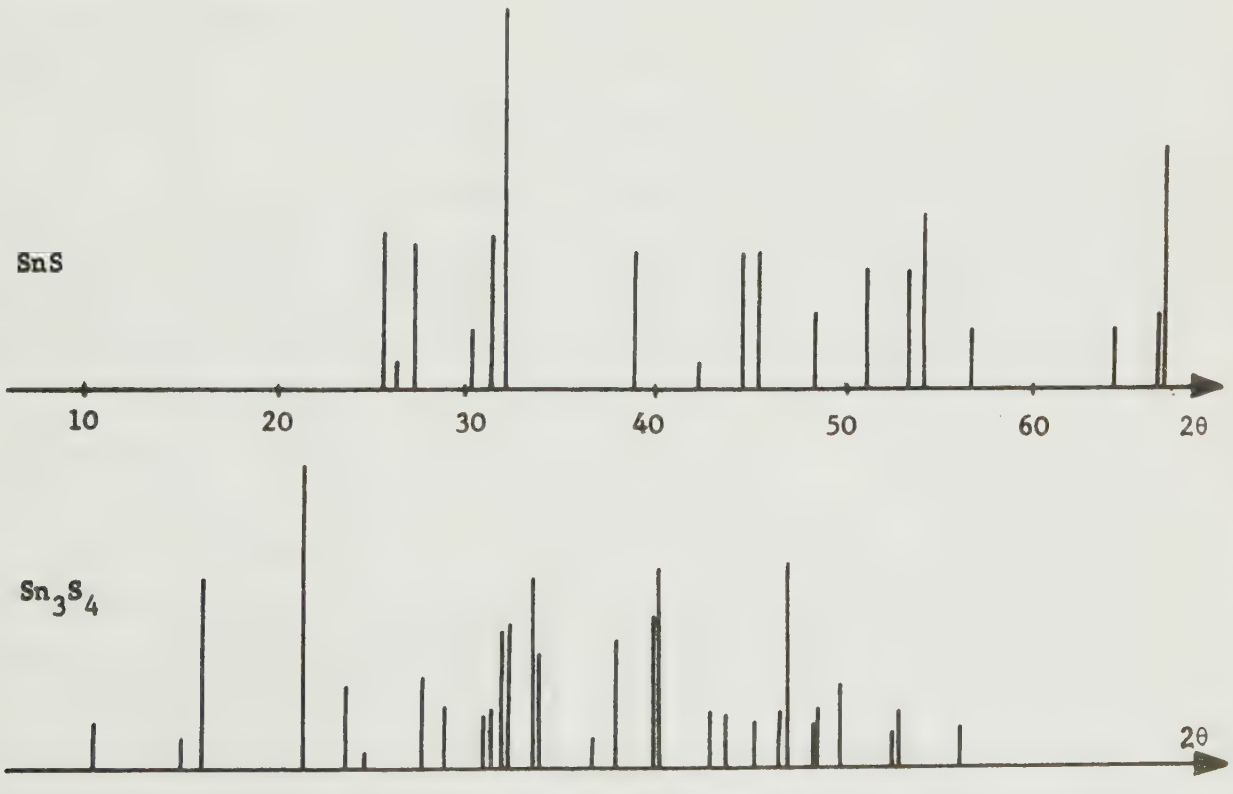
---

* Lorsque la pression de soufre à l'équilibre est assez élevée, la trempe provoque une condensation de soufre sur la surface de l'échantillon qu'il est alors nécessaire d'éliminer par usure sur un papier abrasif à grains très fins.

Pétroles d'Aquitaine à Lacq. Le pourcentage atomique en soufre déterminé par dosage est de 26,30% et par conséquent identique, compte tenu des erreurs expérimentales, au pourcentage théorique de 26,48% : ce résultat nous permet donc de conclure que le composé fabriqué est le sulfure d'étain Sn_3S_4.

Quelques propriétés physiques de Sn_3S_4 ont pu être facilement obtenues. Ainsi, la fabrication des échantillons par compression de la poudre nous permet d'obtenir des échantillons dont la densité est de 4,2 $g.cm^{-3}$ au maximum ; ce résultat permet d'évaluer la densité* du monocristal à 4,9 $g.cm^{-3}$.

Les spectres de poudre par Rayons X ont été faits au laboratoire au moyen d'un diffractomètre Secasi, sur plusieurs échantillons de Sn_3S_4 retraités sous différentes pressions de soufre et réduits de moitié après la trempe. Les spectres obtenus avec la longueur d'onde Kα du cuivre sur SnS et Sn_3S_4 sont nettement différents comme permet de le constater la figure 1.



* Cette détermination est approximative puisqu'on estime que la densité de nos échantillons est les 85% de la densité du monocristal. Ce calcul peut être justifié grâce aux observations faites sur le sulfure de plomb pour lequel le rapport $d_{échantillon}/d_{monocristal} = 0,93$ et sur le sulfure d'étain pour lequel ce même rapport est égal à 0,88 : ce rapport étant décroissant lorsque $d_{échantillon}$ décroît.

II - EQUILIBRES ISOTHERMES EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE EN SOUFRE

En admettant, comme dans le cas du sulfure d'étain SnS, que la déviation de stoechiométrie des échantillons Sn_3S_4 soit due à la présence de lacunes d'étain*, la formation de celles-ci à partir des équilibres entre les cristaux de Sn_3S_4 et la vapeur de soufre constituée de molécules S_2 peut être schématisée par l'équilibre quasi-chimique suivant :

$$2S_2(g) \rightleftarrows 4S_S(c) + 3V^{\times}_{Sn} \quad ; \quad H_v \qquad (I)$$

De plus, l'excitation thermique des électrons de la bande de valence jusqu'aux niveaux accepteurs constitués par les lacunes $V^{\times}_{Sn}$ et jusqu'à la bande de conduction se traduit par les équilibres :

$$V^{\times}_{Sn} \rightleftarrows V'_{Sn} + h^{\circ} \quad ; \quad E_{a_1} \qquad (II)$$

$$V'_{Sn} \rightleftarrows V''_{Sn} + h^{\circ} \quad ; \quad E_{a_2} \qquad (III)$$

$$0 \rightleftarrows e' + h^{\circ} \quad ; \quad E_i \qquad (IV)$$

L'équation d'électroneutralité du cristal s'écrit :

$$n = p + [V'_{Sn}] + 2[V''_{Sn}] \qquad (1)$$

Dans le domaine de conductibilité extrinsèque, c'est-à-dire aux basses températures et pour les échantillons dont la déviation de stoechiométrie est importante, cette équation (1) se simplifie et devient :

$$p = [V'_{Sn}] \qquad (2_a)$$

$$\text{ou} \quad p = 2[V''_{Sn}] \qquad (2_b)$$

dans la mesure où l'ionisation des lacunes conduit respectivement à la formation prépondérante de lacunes simplement ionisées V'_{Sn} ou au contraire à la formation prépondérante de lacunes doublement ionisées V''_{Sn}.

L'application de la loi d'action des masses aux équilibres I et II, ou I, II et III suivant le modèle d'ionisation adopté conduit aux relations :

---

* On verra ultérieurement que la conductibilité de ce sulfure est toujours de type p et que par conséquent il ne comporte pratiquement pas de lacunes de soufre.

$$[V'_{Sn}] = p = K_{a_1}^{1/2} K_v^{1/6} p_{S_2}^{1/3} \qquad (3_a)$$

$$[V''_{Sn}] = p/2 = (K_{a_1} K_{a_2}/4)^{1/3} K_v^{1/9} p_{S_2}^{2/9} \qquad (3_b)$$

Dans le domaine où la conductibilité intrinsèque est largement prépondérante l'équation (1) s'écrit :

$$p = n = K_i^{1/2} \qquad (4)$$

et la concentration en lacunes $[V'_{Sn}]$ ou $[V''_{Sn}]$ est obtenue en combinant l'équation (4) avec les équations associées aux équilibres I, II, ou I, II et III ; on a alors :

$$[V'_{Sn}] = (K_{a_1}/K_i^{1/2}) \cdot K_v^{1/3} \cdot p_{S_2}^{2/3} \qquad (5_a)$$

ou $$[V''_{Sn}] = (K_{a_1} K_{a_2}/K_i) \cdot K_v^{1/3} \cdot p_{S_2}^{2/3} \qquad (5_b)$$

La technique utilisée pour la construction expérimentale des courbes d'équilibre isotherme à 550 et 640°C est identique à celle qui a déjà été décrite (page IV-10) lors de l'étude du sulfure SnS. Toutefois, quelques légères modifications ont été apportées.

En effet, la résistance ohmique des échantillons étant importante, il est impossible, avec l'appareillage utilisé de déterminer le coefficient de Hall après trempe, à température ambiante ; aussi, cette détermination a été faite à 120°C pour tous les échantillons.

La figure 2 rend compte des variations de log p/2 en fonction de la pression partielle en soufre.

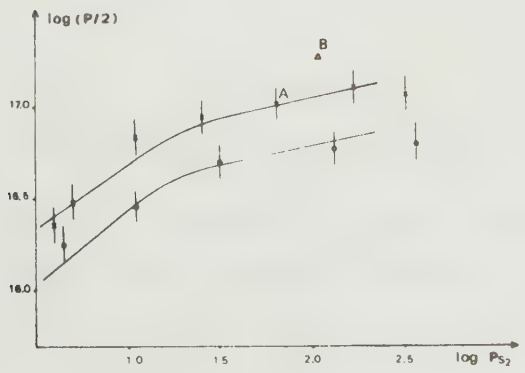


Fig. 2 - Variations de log (p/2) en fonction de la pression de soufre.

Il faut tout d'abord noter que le coefficient de Hall est toujours positif ; par conséquent le sulfure Sn_3S_4 ne comporte pas de lacunes de soufre et son domaine d'existence aux températures supérieures à 550°C se situe entièrement du côté riche en soufre par rapport à la verticale du rapport stoechiométrique.

L'examen de cette figure met en évidence deux régions de pression de soufre où les variations $\log p/2 = f(\log p_{S_2})$ sont différentes.

a) Région des fortes pressions de soufre

Dans la région des fortes pressions de soufre, les courbes d'équilibre sont deux droites sensiblement parallèles dont la pente est égale à 0,21. Cette valeur semble montrer, malgré les incertitudes assez importantes qui entachent les déterminations du nombre de porteurs p, que le sulfure Sn_3S_4 comporte uniquement des lacunes d'étain doublement ionisées. Ce modèle conduit en effet, d'après l'équation (3_b) à une pente de 2/9, valeur très voisine de la valeur expérimentale qui montre en particulier, que les concentrations en lacunes simplement ionisées $[V'_{Sn}]$ et en trous intrinsèques sont négligeables.

On observe cependant, pour des pressions p_{S_2} telles que $\log p_{S_2} > 2,3$, des valeurs de $\log p/2$ trop faibles. Il est possible d'expliquer ce résultat en supposant que les échantillons sont hétérogènes (ils comporteraient une deuxième phase Sn_2S_3) et, dans ce cas, la pression de soufre voisine de 300 torr correspondrait à la pression bordure riche en soufre du domaine d'existence du sulfure Sn_3S_4.

Les résultats obtenus jusqu'ici permettent de remarquer l'analogie très étroite entre les propriétés de Sn_3S_4 et celles de SnS puisqu'en effet, pour ces deux sulfures, la conductibilité est de type p et correspond à la formation de lacunes d'étain doublement ionisées. Il existe cependant quelques différences car, d'une part, il n'apparait pas pour le sulfure Sn_3S_4 de régions de pression de soufre où la trempe est inefficace contrairement aux observations faites au voisinage de la bordure riche en soufre du SnS; d'autre part, on peut constater que la concentration $[V''_{Sn}]$

présente dans Sn_3S_4 est toujours très faible, $10^{16} < [V''_{Sn}] < 10^{17}$, environ vingt fois plus faible que celle observée dans SnS : ce résultat montre que le domaine d'existence de Sn_3S_4 est très étroit dans la région des hautes températures.

Détermination de l'enthalpie de formation H_v des lacunes $V^{\times}_{Sn}$ et de la constante K°_v

L'enthalpie H_v de formation de la lacune neutre $V^{\times}_{Sn}$ peut être déterminée à partir des parties linéaires de pente 2/9 des courbes de la figure 2. En effet, pour les deux températures d'équilibre explorées, $T_2 = 913°K$ et $T_1 = 823°K$, l'équation (3_b) permet d'écrire pour une même valeur de la pression de soufre et compte tenu des expressions des constantes K_a et K_v :

$$\ln \frac{[V''_{Sn}]_{T_2}}{[V''_{Sn}]_{T_1}} = \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{H_v + 3(E_{a_1}+E_{a_2})}{9\,k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

L'énergie $[H_v + 3(E_{a_1}+E_{a_2})]$ ainsi obtenue est égale à 3,3 eV.

Il faut noter cependant que cette valeur représente aussi la valeur approchée de l'enthalpie de formation H_v de la lacune neutre car les variations thermiques du coefficient de Hall montreront que l'énergie d'ionisation $(E_{a_1}+E_{a_2})$ est très faible sans toutefois qu'on puisse l'évaluer exactement. Le tracé d'autres isothermes, notamment pour de plus hautes températures, serait souhaitable pour chiffrer l'incertitude qui accompagne cette valeur numérique.

L'ordonnée à l'origine de ces droites de pente 2/9 permet de calculer la constante K°_v : en adoptant pour le produit $K^{\circ}_{a_1}K^{\circ}_{a_2}$ la valeur théorique $4(2\pi mk/h^2)^3 = 2{,}35.10^{31}$, on obtient $K^{\circ}_v = 2.10^{48}$ $cm^{-9}.torr^{-2}$.

b) Région des faibles pressions de soufre

Les concentrations en lacunes $[V''_{Sn}]$ déterminées dans la région des faibles pressions de soufre se trouvent en dessous des isothermes rectilignes de pente 2/9 obtenues dans la région des fortes pressions et

peuvent être expliquées par l'intervention des porteurs intrinsèques à hautes températures. Les variations de $\log \left[V''_{Sn}\right] = f(\log p_{S_2})$ doivent être représentées par une droite de pente 2/3 (équation 5_b) et les valeurs observées de $\left[V''_{Sn}\right]$ permettent de calculer la constante K_i pour les températures de 550 et 640°C compte tenu de la valeur numérique maintenant connue de K_v. On obtient ainsi K_i (550°C) = 6.10^{33} cm^{-6} et K_i (640°C) = 2.10^{34} cm^{-6}. La largeur de bande interdite E_i peut être déduite des valeurs numériques de K_i à partir de la relation $K_i = K_i^\circ T^3 e^{-E_i/kT}$ en adoptant pour K_i° la valeur théorique $K_i^\circ = 2{,}35.10^{31}$. On obtient alors E_i (550°C) = 1,04 eV et E_i (640°C) = 1,09 eV. On a vu, lors de l'étude du sulfure d'étain SnS, que les valeurs de K_i ainsi déterminées ne sont pas très précises mais constituent tout de même une bonne estimation pour la valeur de la largeur de bande interdite. On ne peut toutefois, compte tenu de l'imprécision assez importante, attribuer la légère différence entre les deux valeurs 1,04 et 1,09 eV à une variation éventuelle de E_i avec la température suivant la loi $E_i = E_i^\circ + \beta T$.

III - ETUDE DES VARIATIONS THERMIQUES DU COEFFICIENT DE HALL

Les variations du coefficient de Hall en fonction de la température ont été étudiées pour les deux échantillons A et B* repérés sur la figure 2 et sont représentées par les courbes de la figure 3.

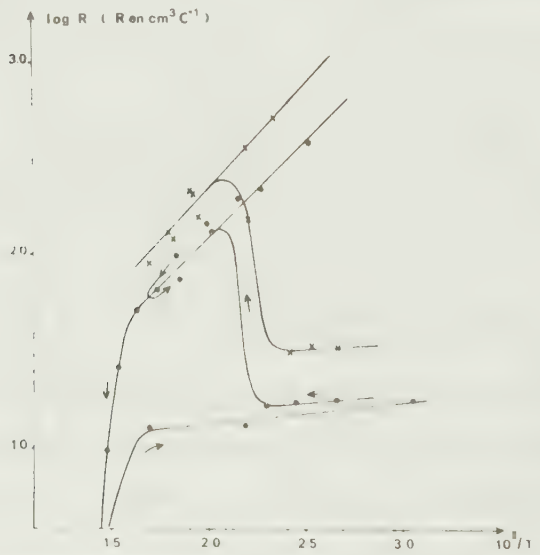


Fig. 3 - Variations thermiques du coefficient de Hall

* L'échantillon B a été retraité à 700°C sous une pression voisine de 100 torr.

On peut constater que dans l'intervalle 120-180°C, le coefficient de Hall décroît légèrement quand la température augmente, et la pente log R = f(1/T), qui est très faible, comme dans le cas du sulfure SnS, correspond à une très faible valeur de l'énergie d'ionisation ($E_{a_1}+E_{a_2}$) qu'il est impossible d'évaluer exactement.

On observe à 180°C une croissance très rapide du coefficient de Hall analogue à celle obtenue à 220°C pour le sulfure d'étain SnS. Au delà de cette température, le coefficient de Hall décroit et les courbes log R = f(1/T) pour les deux échantillons sont des droites sensiblement parallèles qui peuvent être décrites réversiblement par des réchauffements et refroidissement successifs. Il faut noter que ces droites se prolongent jusqu'à 150°C, température la plus basse à laquelle peut être encore déterminé le coefficient de Hall, et que la réversibilité n'est effective que dans la mesure où l'on ne porte pas l'échantillon à une température supérieure à 350°C environ. On observe en effet, à partir de cette température, une décroissance très rapide du coefficient de Hall et le refroidissement de l'échantillon conduit par la suite à des valeurs de R nettement inférieures à celles obtenues lors du chauffage. Ce résultat correspond à une décomposition partielle de Sn_3S_4 en SnS ce qu'on peut voir par le changement de coloration et par l'apparition de certaines raies du spectre par rayons X caractéristiques du sulfure SnS. Cette décomposition ne permet pas d'obtenir le domaine de conductibilité intrinsèque du sulfure Sn_3S_4.

Les parties linéaires et réversibles dans le domaine de température 150, 350°C après que les échantillons aient été portés au-dessus de 180°C sont analogues aux courbes obtenues pour le sulfure SnS. On peut donc interpréter, comme dans le cas de SnS, l'allure de ces courbes par le même phénomène d'associations de lacunes d'étain, puisque les modèles électroniques des deux sulfures sont identiques. On a vu que la formation des associations de lacunes peut être schématisée de la façon suivante :

$$V''_{Sn} + h^\circ \rightleftarrows V'_{Sn} \quad ; \quad E_{a_2}$$

$$V'_{Sn} + h^\circ \rightleftarrows V^{\times}_{Sn} \quad ; \quad E_{a_1}$$

$$2V^{\wedge}_{Sn} \rightleftarrows (V_{Sn}V_{Sn})^{\times} \quad ; \quad H_{ass}$$

et l'application de la loi d'action des masses à ces équilibres conduit à :

$$p/T = \left[\frac{2\delta(K^{\circ}_{a_1}K^{\circ}_{a_2})^2}{K^{\circ}_{ass}}\right]^{1/6} e^{-\left[2(E_{a_1}+E_{a_2})-H_{ass}\right]/6kT} \qquad (6)$$

dans la mesure où la déviation de stoechiométrie est égale à

$$\delta = 2\left[(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}\right]$$

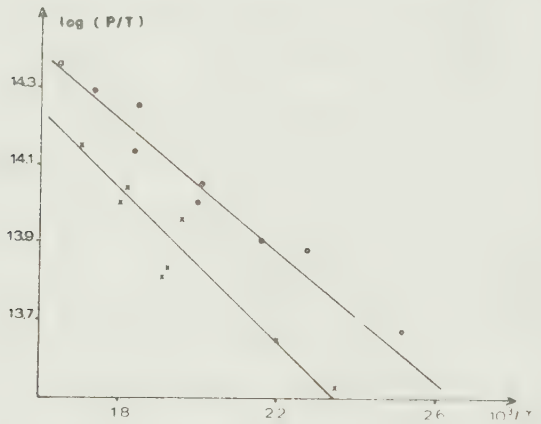


Fig. 4 - Variations de log (p/T) en fonction de la température

La figure 4,qui représente les variations log(p/T) = f(1/T), est en accord avec l'expression théorique (6) puisqu'on obtient deux droites sensiblement parallèles dont la pente permet de calculer pour l'échantillon A, $H_{ass} = -1,15 + 2(E_{a_1}+E_{a_2})$ et pour l'échantillon B, $H_{ass} = -1,06+2(E_{a_1}+E_{a_2})$. Etant donné que la valeur de $(E_{a_1}+E_{a_2})$ est faible, on peut admettre que la valeur de l'enthalpie H_{ass} est voisine de -1 eV et par conséquent assez supérieure à la valeur -1,4 eV qui caractérise le même phénomène d'associations dans SnS. L'ordonnée à l'origine permet de calculer K°_{ass} : si l'on adopte pour δ, comme dans le cas de SnS, les valeurs à saturation $p_s/2$ obtenues pour les deux échantillons à 180°C qui sont très voisines des valeurs reportées sur la figure 1 puisque déterminées à 120°C, on obtient pour l'échantillon A $K^{\circ}_{ass} = 3.10^{-15}$ cm^3 et pour l'échantillon B, $K^{\circ}_{ass} = 2,6.10^{-15}$ cm^3. Ces valeurs sont pratiquement égales et ne nous permettent pas de conclure à une variation éventuelle de K°_{ass} avec δ. Une telle variation ne peut être mise en évidence que par l'étude du phénomène d'associations sur de nombreux échantillons de composition différente.

IV - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU SULFURE D'ETAIN Sn_3S_4

Les sulfures d'étain SnS et Sn_3S_4 sont en équilibre à une température donnée lorsque la pression partielle en soufre correspond à la pression "bordure riche en soufre" du domaine d'existence du sulfure SnS à cette température : ce résultat est clairement indiqué sur le diagramme des phases (figure 2, page IV-2). L'équilibre entre le sulfure Sn_3S_4 et le sulfure SnS en présence de vapeur de soufre peut être schématisé par la réaction chimique suivante :

$$Sn_3S_4(c) \rightleftharpoons 3SnS(c) + \frac{1}{2}S_2(g) \quad ; \quad \Delta H^\circ$$

La constante d'équilibre est :

$$K = p_{S_2}^{1/2} \qquad (7)$$

- *Enthalpie standard de formation à 298,15°K*

La variation de cette constante avec la température est donnée par :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \qquad (8)$$

et, dans la mesure où l'enthalpie de réaction ΔH° est indépendante de la température, l'intégration, compte tenu de l'équation (7), conduit à l'expression :

$$\ln p_{S_2} = -\frac{2\Delta H^\circ}{RT} + A \qquad (9)$$

Or la figure 2 du chapitre II (page IV-10) qui représente les variations de la pression bordure riche en soufre du domaine d'existence du sulfure d'étain montre qu'effectivement la quantité $\log p_{S_2}$ varie linéairement avec 1/T, ce qui indique en particulier que ΔH° est indépendant de la température et la pente de la droite conduit à la valeur ΔH° = (31,5±1,5) kcal. En adoptant pour l'enthalpie de formation standard à 298,15°K du sulfure d'étain SnS la valeur $\Delta h^\circ_{f,298} = -25{,}87$ kcal.mol^{-1} (5) et pour l'enthalpie de formation standard à 298,15°K du soufre gazeux la valeur $\Delta h^\circ_{f,298} = +30{,}68$ kcal.mol^{-1} (6), on obtient

l'enthalpie de formation standard à 298,15°K du sulfure d'étain $Sn_3S_4(c)$ qui a pour valeur :

$$\Delta h^\circ_{f,298}\ (Sn_3S_4,c) = (-93,8\pm1,5)\ kcal.mol^{-1}$$

- *Enthalpie libre standard de formation à 298,15°K*

Si $\blacktriangle G^\circ_T$ représente l'enthalpie libre standard à la température T associée à la réaction, on a la relation :

$$\frac{\partial(\blacktriangle G^\circ_T/T)}{\partial T} = -\frac{\blacktriangle H^\circ}{T^2} \qquad (10)$$

soit, après intégration entre 298,15°K et la température T :

$$\frac{\blacktriangle G^\circ_{298}}{298} = \frac{\blacktriangle G^\circ_T}{T} + \blacktriangle H^\circ\ (\frac{1}{298} - \frac{1}{T}) \qquad (11)$$

or, à la température T, on a :

$$\blacktriangle G^\circ_T = -RT\ ln\ K \qquad (12)$$

soit, par exemple, à 800°K, $\blacktriangle G^\circ_{800} = (3,3\pm0,3)$ kcal

D'où : $\blacktriangle G^\circ_{298} = (21\pm1)$ kcal

En adoptant pour l'enthalpie libre de formation standard à 298,15°K du sulfure d'étain SnS la valeur $\Delta g^\circ_{f,298} = -23,5\ kcal.mol^{-1}$ (6) et pour l'enthalpie libre de formation standard à 298,15°K du soufre gazeux la valeur +18,90 $kcal.mol^{-1}$ (6), on obtient l'enthalpie libre de formation standard à 298,15°K du sulfure d'étain $Sn_3S_4(c)$ dont la valeur est égale à :

$$\Delta g^\circ_{f,298}\ (Sn_3S_4,c) = (-81\pm1)\ kcal.mol^{-1}$$

- *Entropie standard de formation à 298,15°K*

L'entropie standard de la réaction à 298,15°K est donnée par la relation :

$$\blacktriangle S^\circ_{298} = \frac{\blacktriangle H^\circ_{298} - \blacktriangle G^\circ_{298}}{298} \quad \text{soit} \quad \blacktriangle S^\circ = (35\pm8)\ cal.$$

On obtient alors l'entropie standard de formation du sulfure Sn_3S_4

$$s^\circ_{298} = (48\pm8)\ cal.mol^{-1}.K^{-1}$$

en adoptant :

$$s^\circ_{298}\ (SnS,c) = 18,4\ cal.mol^{-1}.K^{-1} \quad (6)$$

$$s^\circ_{298}\ (S_2,g) = 54,51\ cal.mol^{-1}.K^{-1} \quad (6)$$

Conclusions

Les propriétés électroniques du nouveau composé Sn_3S_4 ont été étudiées sommairement en fonction de la pression partielle en soufre et de la température. Ces propriétés sont très semblables à celles du sulfure d'étain SnS et ont permis d'établir un modèle électronique selon lequel le composé Sn_3S_4 comporte toujours un excès de soufre attribuable à la présence de lacunes d'étain doublement ionisées V''_{Sn} et d'associations de lacunes neutres $(V_{Sn}V_{Sn})^\times$.

La constante K_v relative à la formation des lacunes d'étain et la constante K_i relative au désordre électronique ont pu être déterminées à partir des *courbes d'équilibres sous pression de soufre* : cette dernière constante a permis de calculer la largeur de bande interdite dont la valeur voisine de 1,07 eV à 600°C environ est nettement supérieure à la valeur correspondante (0,81 eV) du sulfure d'étain à la même température.

Les variations thermiques du coefficient de Hall ont seulement permis d'analyser de façon satisfaisante le phénomène d'associations des lacunes d'étain dont l'enthalpie de formation (-1 eV) est nettement supérieure à celle observée (-1,4 eV) lors de l'étude du sulfure d'étain. L'énergie d'ionisation des lacunes n'a pu être évaluée à cause de la résistance trop élevée des échantillons : seule la mise au point d'un appareillage adapté aux fortes résistances permettra de confirmer la faible valeur de $(E_{a_1}+E_{a_2})$ qui semble être mise en évidence par les courbes de variations thermiques entre 120 et 180°C. La décomposition de Sn_3S_4 ne permet pas l'apparition du domaine de conductibilité intrinsèque, aussi la valeur de E_i issue des expériences d'équi-

libres sous pression de soufre doit être confirmée par exemple par des mesures optiques à différentes températures.

Enfin, les propriétés thermodynamiques de Sn_3S_4 ont pu être obtenues grâce à la connaissance des pressions de soufre "bordure riche en soufre" du domaine d'existence du sulfure d'étain à différentes températures.

Bibliographie

(1) W. ALBERS, C. HAAS, H.J. VINK et J.D. WASSCHER - J. Appl. Phys. Suppl. 1961, 32, 2220

(2) W. ALBERS et H.J. VINK - Chemisch Weekblad, 1965, 61, 61

(3) M.Y. AU YANG et M.L. COHEN - Phys. Rev. 1969, 178, 1279

(4) M.H. KARACHANOVA, A.C. PASHIIKIN et A.B. NOVOCYELOVA - Izv. Neorg. Mat. 1966, 2, 991

(5) H. RAU - Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1965, 69, 731

(6) D.D. WAGMAN, W.H. EVANS, I. HALOW, V.B. PACKER, S.M. BAILEY et R.H. SCHUMM - Selected values of chemical thermodynamic properties National Bureau of standards 1965

Conclusion de la quatrième partie

Les propriétés électroniques des sulfures d'étain purs SnS et Sn_3S_4 ont été étudiées en relation avec les écarts à la stoechiométrie. Les variations du *coefficient de Hall* en fonction de la pression partielle en soufre et de la température sont très semblables pour ces deux composés et ont permis d'établir un modèle électronique selon lequel ces sulfures ne comportent que des lacunes d'étain doublement ionisées V''_{Sn} et des associations de lacunes neutres $(V_{Sn}V_{Sn})^{\times}$. Les constantes relatives aux différents équilibres entre imperfections ont été déterminées de même que certaines grandeurs caractéristiques des composés comme par exemple la largeur de bande interdite.

Le domaine d'existence du sulfure d'étain SnS a pu être construit avec précision puisqu'on a tenu compte des associations dont la présence modifie le tracé des bordures particulièrement aux basses températures. Les variations de la pression de soufre en fonction de la température le long de la bordure riche en soufre du domaine d'existence a permis de calculer les grandeurs de formation standards du composé Sn_3S_4.

L'étude de la *résistivité et de la mobilité de Hall* ne permet pas, comme dans le cas du sulfure de plomb, de retrouver, avec les échantillons frittés dont la déviation de stoechiométrie est importante, le comportement des monocristaux. En effet, les valeurs des mobilités sont nettement plus faibles que celles observées sur les monocristaux et le domaine intrinsèque apparaît à des températures trop élevées : de même, le domaine de conductibilité intrinsèque obtenu à partir des résistivités conduit à une valeur de la largeur de bande interdite trop importante. Cette divergence de comportement peut être expliquée par l'anisotropie du monocristal SnS.

L'étude du dopage du sulfure d'étain SnS avec de l'antimoine a conduit à un ensemble de résultats expérimentaux fort complexes dont l'in-

terprétation a pu être donnée en supposant la présence d'associations neutres d'un type nouveau $(V_{Sn}2Sb)^{\times}$ dont la formation a lieu lors de la trempe des échantillons. La similitude des propriétés électroniques observée aux hautes températures entre le sulfure pur et dopé nous a permis de conclure à l'existence d'une forte énergie d'ionisation E_{fd} des atomes d'antimoine. Cependant, les variations thermiques du coefficient de Hall obtenues aux basses températures sur les échantillons qui sont alors de type n, conduisent à des pentes faibles : ce résultat, en désaccord apparent avec la valeur élevée de E_{fd} a pu être expliqué par un phénomène d'associations et d'ionisation simultané des atomes d'antimoine.

CONCLUSION GENERALE

Les propriétés électroniques des composés semiconducteurs ont été étudiées théoriquement en relation avec les écarts à la composition stoechiométrique à l'aide de la thermodynamique statistique. Les relations obtenues entre les concentrations en imperfections permettent de justifier le formalisme quasi chimique habituellement utilisé pour rendre compte des interactions entre imperfections atomiques et électroniques.

L'étude des sulfures de plomb et d'étain a été faite à l'aide d'échantillons frittés. Le bon accord observé entre nos résultats et ceux obtenus sur les monocristaux par d'autres auteurs montre que le coefficient de Hall de nos échantillons est bien caractéristique du composé étudié. Bien que les résistivités soient le plus souvent très affectées par les joints de grain entre cristallites, les échantillons de sulfure de plomb dont la déviation de stoechiométrie est importante possèdent toutefois des valeurs de résistivité et de mobilité de Hall caractéristiques de PbS, qui permettent de retrouver avec une bonne précision le rapport des mobilités déterminé par effet Hall.

Les variations du coefficient de Hall du sulfure de plomb pur en fonction de la pression partielle en soufre et de la température ont été étudiées. Les résultats obtenus nous ont permis de confirmer le modèle déjà proposé par d'autres auteurs, selon lequel le sulfure de plomb comporte à la fois des lacunes de plomb et de soufre simplement ionisées dont l'énergie d'ionisation est très faible. Les valeurs des constantes associées aux équilibres de formation et d'ionisation des lacunes ont pu être calculées de même que certaines grandeurs fondamentales comme la largeur de bande interdite (page III-23). Le domaine d'existence a été construit et son tracé se trouve en excellent accord

avec celui obtenu par BLOEM et KRÖGER à partir de mesures de pouvoir thermoélectrique effectuées sur des monocristaux. Les résultats expérimentaux concernant le sulfure de plomb dopé avec du cuivre ou du bismuth ont pu être interprétés à partir de ce même modèle électronique.

L'étude des sulfures d'étain a été faite de façon complète en ce qui concerne SnS, de façon plus sommaire en ce qui concerne Sn_3S_4. Les propriétés électroniques de ces deux composés sont voisines et peuvent être expliquées par la présence de lacunes d'étain doublement ionisées et d'associations de lacunes neutres. On a vu que la formation de ces dernières a lieu principalement lors du chauffage des échantillons de SnS et Sn_3S_4 respectivement à 220 et à 180°C. Ce phénomène d'associations a été particulièrement étudié dans le cas du sulfure SnS à la fois à partir des variations thermiques du coefficient de Hall et à partir de recuits. Les résultats obtenus ont permis de déterminer la constante d'associations K_{ass} dont le facteur préexponentiel varie rapidement avec la déviation de stoechiométrie de l'échantillon. Les propriétés des échantillons dépendent très fortement de ces associations qui sont responsables de l'apparition de la conductibilité intrinsèque à des températures relativement basses malgré la valeur importante de la largeur de bande interdite. De plus, le domaine d'existence du sulfure SnS diffère notablement, aux basses températures, de celui construit par d'autres auteurs qui n'avaient pas tenu compte de la présence des associations. Enfin, la détermination des pressions de soufre le long de la bordure riche en soufre de ce domaine a permis de calculer les grandeurs de formation standards du composé Sn_3S_4.

L'étude du sulfure d'étain dopé avec de l'antimoine conduit à un ensemble de résultats expérimentaux très complexes. L'interprétation proposée repose sur un modèle électronique qui fait intervenir différentes sortes d'associations suivant les traitements antérieurs et les régions de température explorées. C'est ainsi que les résultats obtenus dans le domaine des hautes températures peuvent être expliqués à la fois par une valeur élevée de l'énergie d'ionisation des atomes d'antimoine et par la présence d'associations d'un type nouveau $(V_{Sn}2Sb)^{\times}$ qui se formeraient lors de la trempe des échantillons. Dans la région des basses températures, on est amené à supposer la formation et l'ionisation simultanée d'associations $(SbSb)^{\times}$.

Vu et Approuvé,

PAU, le

Le Directeur de l'Institut de Recherche Scientifique

J. DESCHAMPS

Vu et permis d'imprimer

PAU, le

Le Président de l'Université